

UNIVERSITE MOHAMMED V - AGDAL

FACULTE DES SCIENCES

RABAT

FILIÈRE SMPC, S2,

CHIMIE GÉNÉRALE II,

RÉACTION CHIMIQUE

A. ZRINEH & A. EL YAHYAOU

CHAPITRE I : REACTIONS ACIDE-BASE EN SOLUTIONS AQUEUSES

I - COUPLES ACIDE-BASE

1- Evolution des notions d'acide et de base

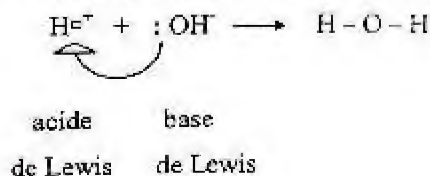
a) Théorie d'Arrhénius

Définition : un acide (base) est un corps qui se dissocie dans l'eau en donnant des ions H^+ (OH^-).



b) Théorie de Lewis

Définition : Un acide (base) est un composé chimique qui présente une lacune et accepteur d'électrons (doubllet électronique disponible : donneur d'électrons).

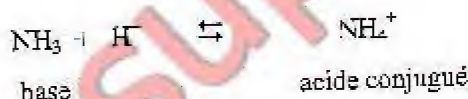
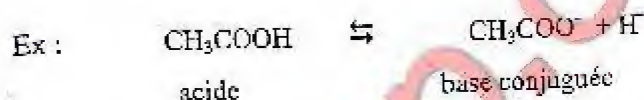


c) Théorie de Bronsted

Remarque : cette théorie est très importante pour le calcul des pH et elle est valable pour tous les solvants.

2 - Acides et bases selon Bronsted

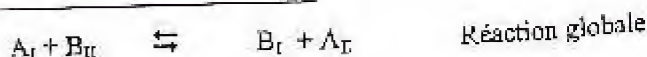
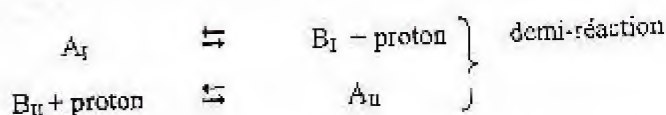
Définition : Un acide (base) est un composé capable de céder (capter) un proton H^+ .



(CH_3COOH / CH_3COO^-) et (NH_4^+ / NH_3) sont deux couples acide-base.

a) Réaction acide - base

Les protons (H^+) n'existent pas à l'état libre. Pour qu'un acide puisse céder des protons, il faut en sa présence une base susceptible de les fixer.



b) Caractère ampholyte de l'eau

- Comportement basique de H_2O



Les couples acide-base sont :



- Comportement acide de H_2O



Les couples acide-base sont : NH_4^+/NH_3 et H_2O/OH^-

L'eau peut jouer le rôle d'un acide ou d'une base, elle présente donc un caractère ampholyte (deux rôles).

Puisque l'eau est ampholyte, on peut envisager la réaction entre deux molécules H_2O .



L'application de la loi d'action de masse à cet équilibre donne :

$$K_{eq} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

$$K_{eq,298} = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ (conductimétrie)}$$

Ces deux relations permettent de définir et de calculer le produit ionique K_e de l'eau par :

$$K_e = K_{eq} [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \quad \text{à } 298 \text{ K}$$

$$[H_2O] = 1000/18 = 55,5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$1 \text{ litre de } H_2O \text{ pèse } 1000 \text{ g} \rightarrow (1000/18) \text{ mol}$$

$$M_{H_2O} = 18 \text{ g/mol}$$

à 25°C ou 298 °K

$$K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14}$$

K_e : produit ionique de l'eau

c) Concentration en ions H_3O^+ , notion de pH.

Dans l'étude quantitative des ions acide H_3O^+ et basique OH^- , l'eau est choisie comme référence. On parle d'électroneutralité ($[H_3O^+] = [OH^-]$).

$$\left. \begin{array}{l} \text{électroneutralité} \rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] \\ K_e = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \end{array} \right\} \rightarrow [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Le milieu est dit neutre.

On définit le pH par : $\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+]$

- $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} = 7 \rightarrow$ milieu neutre

- $[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} < 7 \rightarrow$ milieu acide

- $[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7} \text{ mol/L} \rightarrow \text{pH} > 7 \rightarrow$ milieu basique

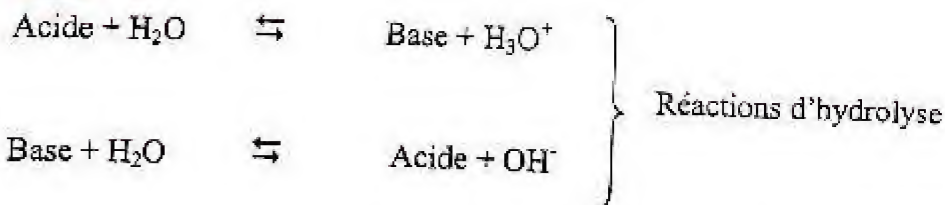
On définit aussi le pOH par : $\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$, sachant que $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$

On peut écrire : $-\log_{10} [\text{H}_3\text{O}^+] - \log_{10} [\text{OH}^-] = -\log_{10} 10^{-14}$ \wedge

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

d) Force des acides et des bases en solution aqueuse.

1- Hydrolyse



Toutes les réactions acide-base dans l'eau se font en fonction de leurs forces par rapport aux couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ qui constituent les limites de mesure de pH (0-14) (voir plus loin).

2- Force d'un acide

Soit la réaction : $\text{Acide} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Base} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}] [\text{H}_2\text{O}]} \rightarrow K_a = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{Base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acide}]}$$

K_a : constante d'acidité

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

L'acide est d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est plus forte (son p K_a plus faible) et inversement.

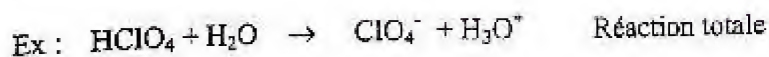
Exemples :

$$\text{p}K_a(\text{HF}/\text{F}^-) = 3,2 < \text{p}K_a(\text{HCN}/\text{CN}^-) = 9,4$$

l'acide HF est plus fort que l'acide HCN

Tous les acides qui ont des p K_a finis sont plus faibles que l'acide H_3O^+ .

Certains acides sont plus forts que H_3O^+ (HCl, HNO_3 , HClO_4 ...), ils sont totalement dissociés dans l'eau.



3) Force d'une base

Soit la réaction :



$$K_b = \frac{[\text{Acide}][\text{OH}^-]}{[\text{Base}]} = \frac{[\text{Acide}]}{[\text{Base}]} \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a}$$

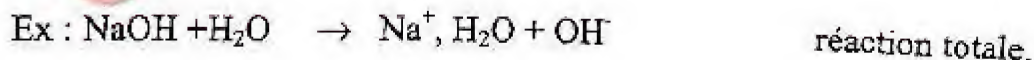
$$K_e = K_a \cdot K_b \quad pK_e = 14 = pK_a + pK_b$$

Pour tout couple acide - base A/B on a :

$$pK_a + pK_b = 14$$

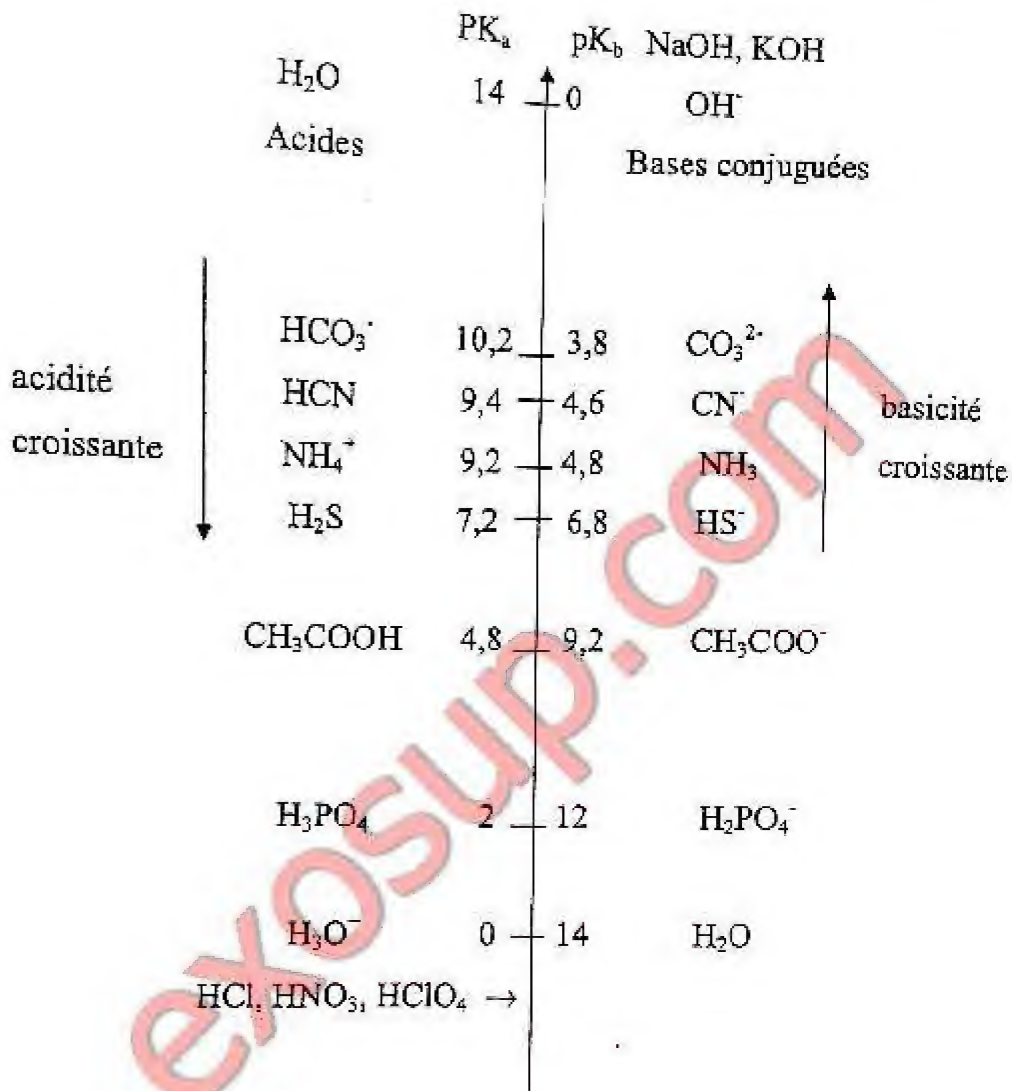
Une base est d'autant plus forte que son pK_b est plus faible (K_b forte) et que le pK_a de son acide conjugué est plus fort (K_a faible).

Dans le cas des bases plus fortes que OH^- (NaOH , KOH , ...), la réaction dans l'eau est totale.



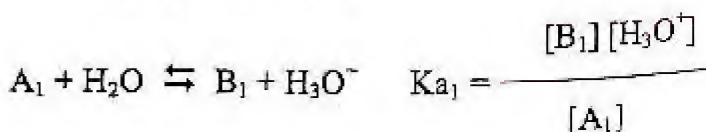
4) Echelle des pK_a

On peut classer les couples acide-base selon les valeurs de leurs pK_a par rapport à celles des couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ de l'eau et établir l'échelle suivante :

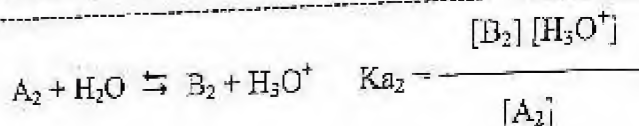


- Application à la prévision des réactions :

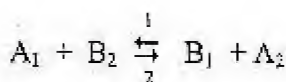
Considérons deux couples acide-base



X



Soit la réaction globale :



$$K = \frac{[B_1] [A_2]}{[A_1] [B_2]} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}}$$

$$pK = pK_{a1} - pK_{a2}$$



$$K = 10^{(pK_{a2} - pK_{a1})}$$

* si : $pK_{a1} < pK_{a2} \Leftrightarrow A_1$ plus fort que A_2 et B_2 plus forte que B_1 , la réaction globale se fait dans le sens (1)

$$pK < 0 \rightarrow K > 1$$

* si : $pK_{a1} > pK_{a2} \Leftrightarrow A_1$ plus faible que A_2 et B_2 plus faible que B_1 La réaction globale se fait dans le sens (2)

$$pK > 0 \rightarrow K < 1$$

e) Effet nivelant ou différenciant d'un solvant

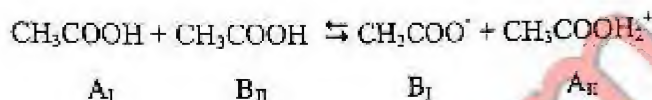
Dans l'eau, les acides plus forts que H_3O^+ et les bases plus fortes que OH^- sont totalement dissociés et ne peuvent pas être classés. Dans ce cas l'eau est dite solvant nivelant.

Pour pouvoir classer ces composés il faut choisir :

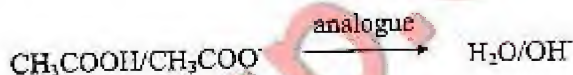
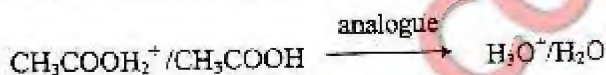
- pour les acides forts, un solvant plus acide (moins basique) que l'eau permet de freiner la réaction et la rendre équilibrée.

Ex : CH_3COOH est plus acide (moins basique) que l'eau.

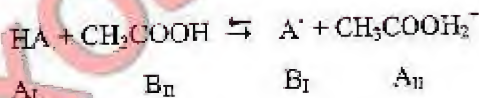
Si on le choisit comme solvant, on pourra envisager comme pour l'eau, la réaction d'auto-ionisation suivante :



et les couples acide-base analogues à ceux de l'eau seront :



La dissociation d'un acide HA (fort dans l'eau) se fait dans l'acide acétique par exemple selon l'équilibre :



$$\text{Avec } K_A = \frac{[\text{A}^-][\text{CH}_3\text{COOH}_2^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{valeur finie})$$

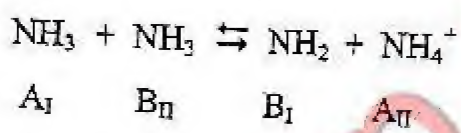
La détermination des K_A des différents acides (forts dans l'eau) permet de les classer dans l'acide acétique.

Ex : $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$

Dans ce cas l'acide acétique est dit solvant différenciant.

- Pour les bases fortes un solvant plus basique (moins acide) que l'eau permet d'établir des équilibres.

Ex : NH_3 (plus basique que H_2O)



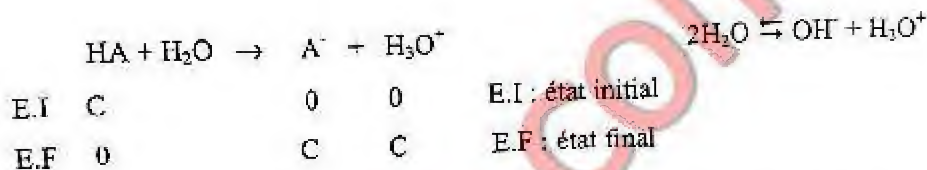
est considéré comme solvant différenciant pour les bases (fortes dans l'eau).

II- RELATIONS QUANTITATIVES , pH DES SOLUTIONS

D'ACIDES, DE BASES ET DE SELS :

1- pH d'une solution aqueuse d'un acide (base) fort (c) :

a- Cas d'un acide fort



Pour déterminer le pH ($[\text{H}_3\text{O}^+]$), il faut systématiquement reproduire des données telles que :

- Inventaire des espèces présentes (E.P.) : A^- , H_3O^+ , OH^- .
- Produit ionique de l'eau (P.I.) : (1) $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$
- Conservation de masse (C.M.) : (2) $[\text{A}^-] = C$
- Electroneutralité (E.N.) : (3) $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$

(1) et (2) dans (3) $\rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = C + K_e/[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (1)$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - C[\text{H}_3\text{O}^+] - K_e = 0$$

- Résolution :

$$1- \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2}$$

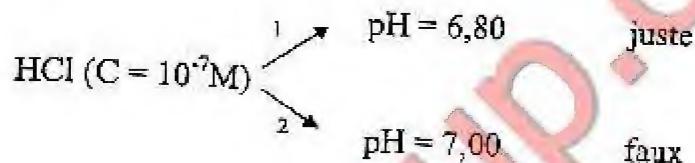
2- Approximations

$$[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \quad ([\text{H}_3\text{O}^+] > 3.10^{-7}\text{M}, \text{pH} < 6,5) \quad \text{Si} \quad C > 3.10^{-7}\text{M}$$

(I) devient $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{A}^-] = C$

$$\text{pH} = -\log C$$

Application :



b- Cas d'une base forte



$$(1) K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-]$$

$$(2) [\text{BH}^+] = C$$

$$(3) [\text{OH}^-] = [\text{BH}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$[\text{OH}^-] = C + K_e / [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-]^2 - C [\text{OH}^-] - K_e = 0$$

α - Résolution

$$1- [\text{OH}^-] = \frac{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}{2} \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{2K_e}{C + \sqrt{C^2 + 4K_e}}$$

β - Approximations

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-] \quad ([\text{OH}^-] > 3.10^{-7} \text{ c'est à dire } \text{pH} > 7,5) \text{ si } C > 3.10^{-7} \text{M}$$

$$(II) \rightarrow [\text{OH}^-] \approx C \rightarrow \text{pOH} = -\log C \quad \text{pH} = 14 + \log C$$

2- pH d'une solution aqueuse d'un acide (base) faible.

a- Acide faible



$$\text{E.I.} \quad \begin{array}{ccc} C & 0 & 0 \end{array}$$

$$\text{E.F.} \quad \begin{array}{ccc} C(1-\alpha) & C\alpha & C\alpha \end{array}$$

$$\text{E.P.} \quad \text{HA}, \text{A}^-, \text{H}_3\text{O}^+, \text{OH}^-$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \rightarrow [\text{A}^-] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1)$$

$$\text{C.M.} : [\text{A}^-] + [\text{HA}] = C \rightarrow [\text{HA}] = C - [\text{A}^-] \quad (2)$$

$$\text{P.I.} : K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (3)$$

$$\text{E.N.} : [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

$$(2) \text{ dans } (1) \rightarrow [A^-] = \frac{KaC}{Ka + [H_3O^+]} \quad (1')$$

$$(1') \text{ et } (3) \text{ dans } (4) \rightarrow \boxed{[H_3O^+] = \frac{KaC}{Ka + [H_3O^+]} + \frac{Ke}{[H_3O^+]}} \quad (III)$$

$$[H_3O^+]^3 + Ka [H_3O^+]^2 - (KaC + Ke)[H_3O^+] - KaKe = 0$$

α - Résolution : généralement difficile

β - Approximations :

$$[OH^-] \ll [H_3O^+] \rightarrow [H_3O^+] = \frac{KaC}{Ka + [H_3O^+]}$$

$$\text{On obtient alors : } [H_3O^+]^2 + Ka[H_3O^+] - KaC = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-Ka + \sqrt{Ka^2 + 4KaC}}{2}$$

$$- [OH^-] \ll [H_3O^+] \quad \text{et} \quad [A^-] \ll [HA] \quad (\alpha \leq 0,05)$$

$$\begin{array}{c} \downarrow (4) \text{ devient} \\ [H_3O^+] \approx [A^-] \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \downarrow (2) \text{ devient} \\ [HA] \approx C \end{array}$$

$$(1) \text{ devient } \rightarrow [H_3O^+] = \frac{KaC}{[H_3O^+]} \rightarrow [H_3O^+]^2 = KaC$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c$$

Dans le cas où $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}_3\text{O}^+]$, on peut également résoudre le problème en fonction de α ou I .

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} = C\alpha \quad (a)$$

$$\alpha = \frac{-I + \sqrt{I^2 + 4I}}{2}$$

$$(\alpha) = f(I), \quad I = \frac{K_a}{C} \quad (4)$$

↓
 $* I \leq 0,1 \quad \text{ou} \quad \alpha \leq 0,27$

$$I^2 \ll 4I \Rightarrow I^2 + 4I \approx 4I \Rightarrow \alpha = \sqrt{I} = \sqrt{I/2} \quad (b)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha = \sqrt{K_a C} - \frac{K_a}{2} \rightarrow \text{pH} = -\log\left(\sqrt{K_a C} - \frac{K_a}{2}\right)$$

$* I \leq 0,0025 \quad \text{ou} \quad \alpha \leq 0,05$

$$I \ll \sqrt{I} \rightarrow (b) \text{ devient}$$

$$\alpha = \sqrt{I} \quad (c)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C\alpha = \sqrt{K_a C} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C$$

$$\begin{array}{ccc} 0,0025 & 0,1 & I = K_a/C \\ \hline 0,05 & 0,27 & \end{array}$$

$$\alpha = \sqrt{I} \quad (c)$$

$$pH = 1/2 (pK_a - \log C)$$

$$\alpha = \sqrt{I} - 1/2 \quad (b) \quad pH = -\log \left(\sqrt{K_a C} - \frac{K_a}{2} \right)$$

$$I > 0,1 \quad \text{ou} \quad \alpha > 0,27 \quad (a) \quad pH = -\log \left(\frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C}}{2} \right)$$

b- base faible



$$K_b = \frac{[OH^-] [BH^+]}{[B]} \quad (1) \quad K_e = [H_3O^+] [OH^-] \quad (2)$$

$$[B] + [BH^+] = C \quad (3) \quad [OH^-] = [BH^+] + [H_3O^+] \quad (4)$$

$$(1), (2) \text{ et } (3) \text{ dans } (4) \rightarrow [OH^-] = \frac{C K_b}{[OH^-] + K_b} + \frac{K_e}{[OH^-]} \quad (IV)$$

On remplace $[OH^-]$ par $\frac{K_e}{[H_3O^+]}$ et K_b par K_e/K_a

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{C [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} + [H_3O^+] \quad (IV')$$

α - Résolution : \rightarrow Généralement compliquée

β - Approximations

1- $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ IV' devient :

$$\frac{K_e}{[H_3O^+]} = \frac{C [H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \quad C[H_3O^+]^2 - K_e[H_3O^+] - K_e K_a = 0$$

$$[OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2}, \quad [H_3O^+] = \frac{K_e + \sqrt{K_e^2 + 4K_e K_a C}}{2C}$$

2- $[H_3O^+] \ll [OH^-]$ et $[BH^+] \ll [B]$ ($\alpha \leq 0,05$)

$$\begin{array}{cc} \downarrow (4) \text{ devient} & \downarrow (3) \text{ devient} \\ [OH^-] \approx [BH^+] & [B] \approx C \end{array}$$

$$(1) \text{ devient } K_b = \frac{[OH^-]^2}{C} \rightarrow pOH = 1/2 pK_b - 1/2 \log C$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 1/2 (14 - pK_a) + 1/2 \log C = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \log C$$

Pour travailler en fonction de I et α , on applique les formules établies dans le cas de l'acide faible en remplaçant K_a pour K_b , $[H_3O^+]$ par $[OH^-]$ et pH par pOH.

$$[H_3O^+] \ll [OH^-] \rightarrow [OH^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} = C\alpha$$

$$\alpha = \frac{-I + \sqrt{I^2 + 4I}}{2}$$

$$\text{et } pH = 14 + \log \left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} \right)$$

$$\alpha = f(I) \text{ et } I = K_b/C$$

* $I \leq 0,1$ ou $\alpha \leq 0,27$

$$[\text{OH}^-] = \left(\sqrt{K_b C} - \frac{K_b}{2} \right) \quad \text{pOH} = -\log \left(\sqrt{K_b C} - \frac{K_b}{2} \right)$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left(\sqrt{K_b C} - \frac{K_b}{2} \right)$$

* $I \leq 0,0025$ ou $\alpha \leq 0,05$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} \rightarrow \text{pOH} = 1/2 \text{p} K_b - 1/2 \log C$$

$$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p} K_a + 1/2 \log C$$

$0,0025$	$0,1$	$I = K_b/C$
$0,05$	$0,27$	α
$\text{pH} = 7 + 1/2 \text{p} K_a + 1/2 \log C$		
$\text{pH} = 14 - \log \left(\sqrt{K_b C} - \frac{K_b}{2} \right)$		
$I > 0,1 \ (\alpha > 0,27) \rightarrow \text{pH} = 14 - \log \left(\frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} \right)$		

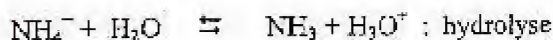
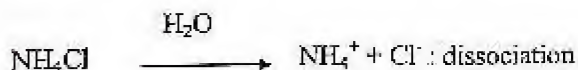
3- pH d'une solution aqueuse d'un sel.

a) Sel d'acide fort et de base forte (sel neutre)



Na^+ et Cl^- ne présentent aucun caractère acide-base, la solution est neutre $\text{pH} = 7$

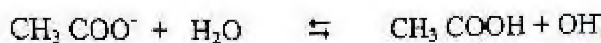
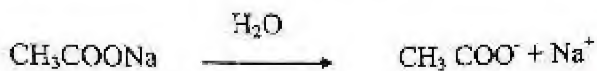
b) Sel d'acide fort et de base faible (sel acide)



Le pH est celui de l'acide faible NH_4^+ .

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log C$$

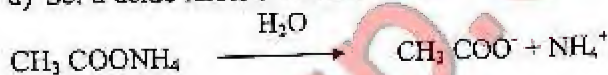
c) Sel d'acide faible et de base forte (sel basique)



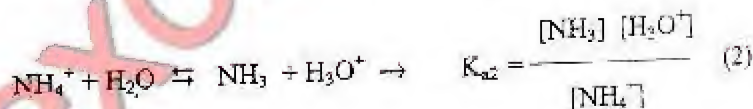
Le pH est celui de la base faible :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log C$$

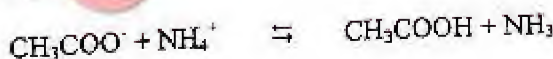
d) Sel d'acide faible et de base faible



$$K_{b1} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \rightarrow K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$



Equation globale :



$$\begin{array}{cccc} -C & C & 0 & 0 \\ C(1-\alpha) & C(1-\alpha) & C\alpha & C\alpha \end{array}$$

Les relations (1) et (2) permettent d'écrire :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1} \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K_{a2} \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

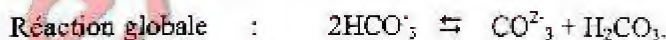
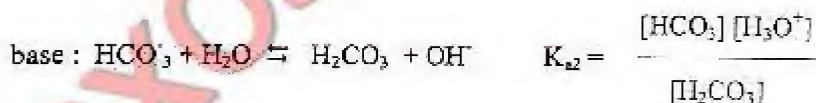
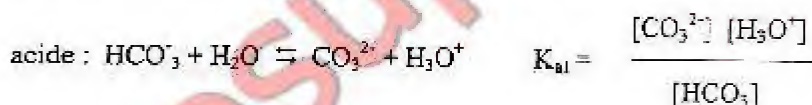
$$pH = pK_{a1} + \log \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = pK_{a2} + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2}) + 1/2 \log \frac{[CH_3COO^-] [NH_3]}{[CH_3COOH] [NH_4^+]}$$

$$\left. \begin{array}{l} [CH_3COO^-] = [NH_4^+] \\ \text{et} \\ [CH_3COOH] = [NH_3] \end{array} \right\} \rightarrow pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Le pH est indépendant de la concentration C du sel.

4) pH d'une solution d'ampholyte (HCO_3^- , HSO_3^- , ...)

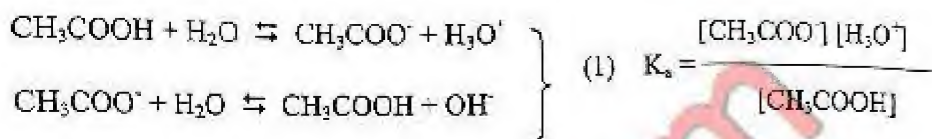
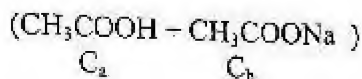


$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}] [H_3O^+]^2}{[H_2CO_3]} = [H_3O^+]^2 \text{ car } [CO_3^{2-}] = [H_2CO_3]$$

$$pH = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2})$$

Le pH est indépendant de C.

**5) pH d'une solution contenant un acide faible et sa base conjuguée :
 « solution tampon ».**



$$\text{C.M. : } [\text{CH}_3\text{COOH}] + [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_a + C_b \quad (2)$$

$$\text{E.N. : } [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \quad (3)$$

$$[\text{Na}^+] = C_b \quad (4)$$

Approximation : l'acide et la base sont faibles, on peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ devant C_a et C_b .

$$(3) \rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] \rightarrow [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_b$$

$$(2) \text{ devient : } [\text{CH}_3\text{COOH}] = C_a$$

$$(1) \rightarrow K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C_a} \cdot \frac{C_b}{C_a} \rightarrow$$

$$\boxed{\text{pH} = \text{p}K_a + \log C_b/C_a}$$

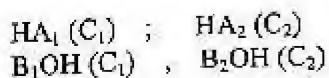
Relation d'HENDERSON

Cas particulier :

Lorsque $C_a = C_b$, $\text{pH} = \text{p}K_a$, la solution est dite tampon. Son pH varie très peu si on lui ajoute de petites quantités d'acide ou de base ou si on la dilue.
 Ex : $(\text{NH}_3 \text{ et } \text{NH}_4\text{Cl})$ et $(\text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ et } \text{Na}_2\text{HPO}_4)$

6) pH d'un mélange de deux acides

a) mélange de deux acides (bases) fort(e)s.



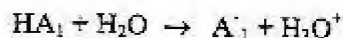
$$\text{E.N.: } [H_3O^+] = [A_1] + [A_2] + [OH^-] \approx C_1 + C_2$$

négligeable

$$\text{pH} = -\log (C_1 + C_2)$$

$$\text{Bases fortes} \rightarrow \text{pH} = 14 + \log (C_1 + C_2)$$

b) mélange d'acide fort ($HA_1(C_1)$) et d'acide faible ($HA_2(C_2)$)



$$\text{E.N.: } [H_3O^+] = [OH^-] + [A_2^-] + [A_1^-] = C_2\alpha + C_1 \quad (2)$$

négligeable

$$K_a = \frac{C_2\alpha[H_3O^+]}{C_2(1-\alpha)} \rightarrow \alpha = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

$$(2) \rightarrow [H_3O^+] = \frac{C_2 K_a}{K_a + [H_3O^+]} + C_1$$

$$\text{- Résolution : } [H_3O^+]^2 + (K_a - C_1)[H_3O^+] - C_2 K_a - C_1 K_a = 0$$

$$[H_3O^+] = \frac{-(K_a - C_1) + \sqrt{(K_a - C_1)^2 + 4K_a(C_1 + C_2)}}{2}$$

- Approximations :

$$* \text{ Si } C_1 \gg \alpha C_2 \rightarrow [H_3O^+] \approx C_1 \rightarrow \text{pH} = -\log C_1$$

L'acide fort impose le pH

$$* \text{ Si } C_1 \ll \alpha C_2 \rightarrow [H_3O^+] \approx \frac{C_2 K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_2}}{2}$$

c) Solution d'un diacide

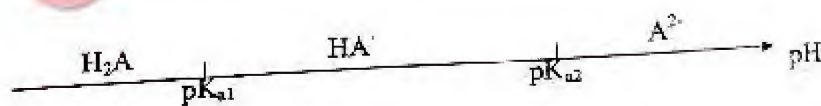


A partir des relations (1) et (2), on peut établir le diagramme de prédominance des espèces H_2A , HA^- et A^{2-} .

$$(1) \rightarrow pH = pK_{a1} + \log \frac{[HA^-]}{[H_2A]} \quad \text{et} \quad (2) \rightarrow pH = pK_{a2} + \log \frac{[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$\begin{aligned} \text{si } pH &= pK_{a1} \rightarrow [H_2A] = [HA^-] \\ pH &< pK_{a1} \rightarrow [H_2A] > [HA^-] \\ pH &> pK_{a1} \rightarrow [H_2A] < [HA^-] \end{aligned}$$

Le même raisonnement au voisinage de pK_{a2} permet de tracer ce diagramme :



On peut écrire :

$$C.M. : C = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad (3)$$

$$E.N. : [H_3O^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{2-}] \quad (4)$$

Quand on a H_2A , $[OH^-] \ll [H_3O^+]$; $[A^{2-}] \ll [H_2A] - [HA^-]$ car H_2A et HA^- sont très faibles :

$$(1) \text{ et } (3) \rightarrow [\text{HA}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx \frac{CKa_1}{Ka_1 + [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-Ka_1 + \sqrt{Ka_1^2 + 4Ka_1C}}{2}$$

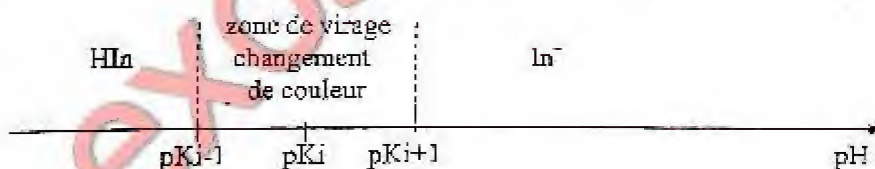
Remarque : **Indicateur coloré et propriétés acide-base.**

Un indicateur coloré est un couple acide - base (HIn/In^-) tel que :



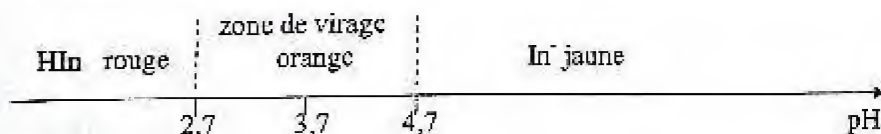
$$K_i = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_i \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_i + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$



La couleur de HIn est différente de celle de In^- .

Exemple : héliantine $\text{p}K_i = 3,7$



III- TITRAGE ACIDO-BASIQUE

- Dosage d'un acide faible CH_3COOH par une base forte NaOH .

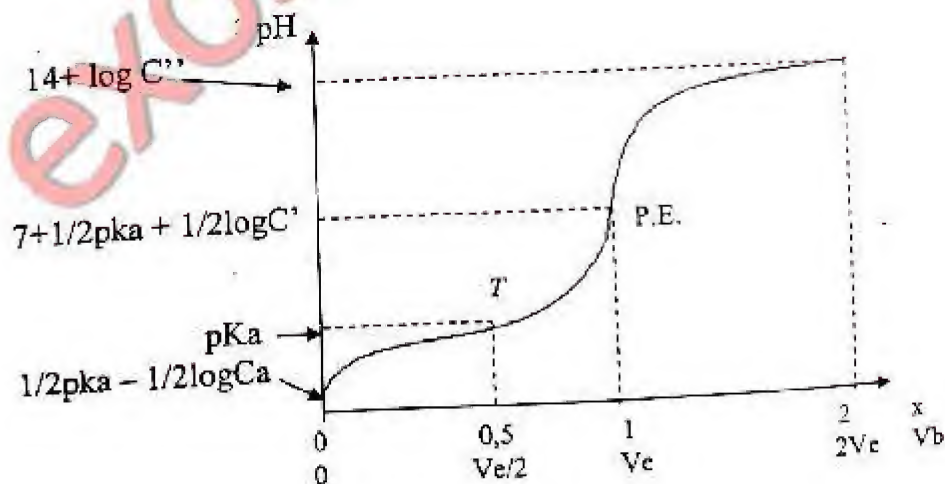
CH_3COOH (N_a , V_a) avec $N_a = pC_a$

$p = 1$

NaOH (N_b , V_b) avec $N_b = pC_b$

$p = 1$

Tracé de la courbe de neutralisation $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}}) = f(V_b)$:



* Expression des nombres de moles d'équivalents :

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Na}^+) + \text{H}_2\text{O}$		
$V_b = 0$ $x = 0$	$\frac{NaVa}{1000}$	0	0
$0 < V_b < V_e$ $0 < x < 1$	$\frac{NaVa - NbVb}{1000}$	0	$\frac{NbVb}{1000}$
$V_b = V_e$ $x = 1$	0	0	$\frac{NbVe}{1000}$
$V_b > V_e$	0	$\frac{Nb(Vb - Ve)}{1000}$	$\frac{NbVe}{1000}$

* Expression des concentrations :

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow (\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{Na}^+) + \text{H}_2\text{O}$		
$V_b = 0$ $x = 0$	$\frac{NbVe}{Va} = Ca = Na$	0	0
$0 < V_b < V_e$ $0 < x < 1$	$\frac{NaVa - NbVb}{Va + Vb}$	0	$\frac{NbVb}{Va + Vb}$
$V_b = V_e$ $x = 1$	0	0	$C' = \frac{NbVe}{Va + Ve}$
$V_b > V_e$ $x > 1$	0	$C'' = \frac{Nb(Vb - Ve)}{Va + Vb}$	$\frac{NbVe}{Va + Ve}$

On définit l'avancement de la réaction par son taux d'équivalence :

$$x = N_b V_b / N_a V_a$$

$$x = \frac{\text{nombre de mol. d'équiv. de NaOH versé}}{\text{nombre de mol. d'équiv. nécessaire à la neutralisation.}}$$

à l'équivalence (P.E.) on a :

$$\frac{N_a V_a}{1000} = \frac{N_b V_e}{1000}$$

$$\text{Donc } x = \frac{N_b V_b}{N_a V_a} = \frac{N_b V_b}{N_b V_e} = \frac{V_b}{V_e}$$

- Analyse de la courbe $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}}) = f(V_b)$:

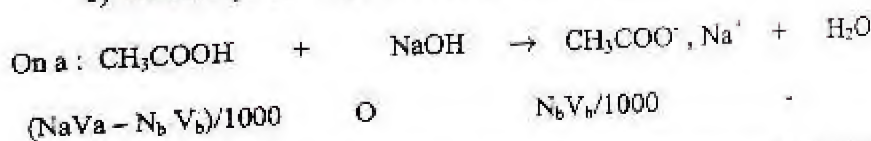
a) au début du titrage, avant l'introduction de la base : $V_b = 0$; $x = 0$.

On a :



$$\text{pH} = 1/2 \text{ pKa} - 1/2 \log C_a$$

b) Avant le point d'équivalence $0 < V_b < V_e$, $0 < x < 1$.



Nous avons donc un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée et le pH est donné par :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{N_b V_b}{V_a + V_b} \quad \text{et} \quad [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{N_a V_a - N_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{N_b V_b}{N_a V_a - N_b V_b} = \text{pKa} + \log \frac{x}{1-x}$$

à la demi-neutralisation : $V_b = V_a/2$

$$N_b V_b = \frac{N_b V_a}{2} = \frac{N_a V_a}{2} \quad x = \frac{N_b V_b}{N_a V_a} = \frac{1}{2}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{N_a V_a}{2(V_a + V_a/2)} = \frac{N_a V_a}{2 V_a + V_a}$$

le pH est celui d'une solution tampon

$$\text{pH} = \text{pKa}$$

-Pouvoir tampon

On le définit par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau = \frac{1}{\text{dpH} / \text{d}C_b} \\ \tau = \frac{1}{\text{dpH} / \text{d}V_b} \\ \tau = \frac{1}{\text{dpH} / \text{d}x} \end{array} \right.$$

Avant la neutralisation (pour $0 < x < 1$), on a :

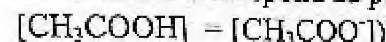
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKa} + \log x / (1-x) \\ 2,3 \text{ pH} &= 2,3 \text{ pKa} + \text{Log } x / (1-x) \\ 2,3 \text{ dpH} / \text{d}x &= 1 / (1-x)x \end{aligned}$$

$$\tau = \frac{1}{dpH / dx} = 2,3 (1-x) x$$

$\tau = 0$ (minimal) pour $x = 0$ et $x = 1$

τ est maximal si $d\tau / dx = 0 \rightarrow x = 1/2$

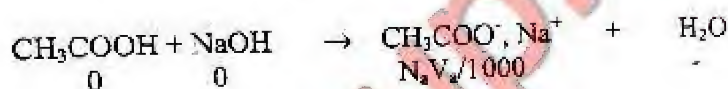
Cette valeur correspond au point T sur la courbe (solution tampon :



c) Au point d'équivalence $V_b = V_e$; $x = 1$

On a :

$$\frac{N_a V_a}{1000} = \frac{N_b V_b}{1000}$$



Le pH est celui de la base faible CH_3COO^- .

$$pH = 7 + 1/2 pK_a + 1/2 \log C'$$

$$C' = \frac{N_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{N_a V_a}{V_a + V_e} = \frac{N_b V_e}{V_a + V_e}$$

d) Après le point d'équivalence $V_b > V_e$; $x > 1$

Le pH est celui de la base forte NaOH

$$pH = 14 + \log C''$$

$$C'' = \frac{N_b V_b - N_a V_a}{V_a + V_b} = \frac{N_b (V_b - V_e)}{V_a + V_b}$$



Université Mohammed V-Agdal

Faculté des Sciences

Département De Chimie

Rabat

Support de cours

**FILIERES : SCIENCE DE LA MATIERE PHYSIQUE- SCIENCE
DE LA MATIERE CHIMIE (SMPC)**

Semestre 2

Module : Chimie Générale II

**Elément : Equilibres chimiques (Chapitre II- Réactions de Complexation ;
Chapitre III- Réactions de Précipitation ; Chapitre IV- Réactions d'oxydo-réduction)**

Auteurs : Prs. A. Elyahyaoui et A. Zrineh

Réactions de Complexation

1- Généralités et définitions

1- Complexe

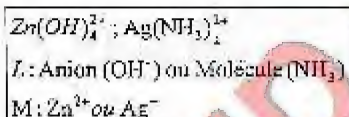
Un complexe est une espèce chimique (M_qL_n) dans laquelle on a un cation métallique (M^{n+}) lié à un ou plusieurs anions ou molécules neutres (L).

- Le cation métallique (M^{n+}) est appelé atome central.
- Les anions ou molécules (L) sont appelés ligands ou coordinaux.

Si $q=1$, on a des complexes de type ML_n ; Complexes monomères.

Exemple de ligands :

- Molécules minérales : CO ; H_2O ; NH_3
- Anions minéraux : Cl^- ; Br^- ; CN^- ; $H_2PO_4^-$
- Exemples:

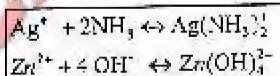


Exemple de complexes ML_n

- $n=1$ Complexe monodenté : $Ag(NH_3)^+$
- $n=2$ Complexe bidenté : $FeCl_2^+$
- $n=3$ Complexe polydenté : $FeCl_3^+$

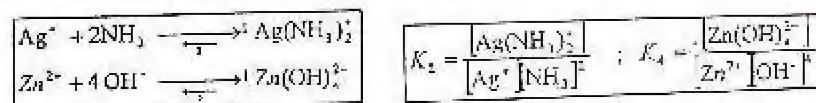
La réaction qui conduit à la formation du complexe est dite réactions de Complexation.

Exemple



2- Constante de Stabilité ou de formation

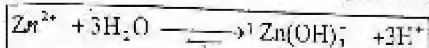
La constante d'équilibre (K) qui correspond à la formation du complexe (sens 1) est dite Constante de Stabilité ou de formation: qu'on note (β).



$$(K_4)_4 = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^4}{[Zn(OH)_4^{2-}]}$$

Exemple

La constante d'hydrolyse, de l'ion Zn^{2+} qui correspond à la réaction suivante :

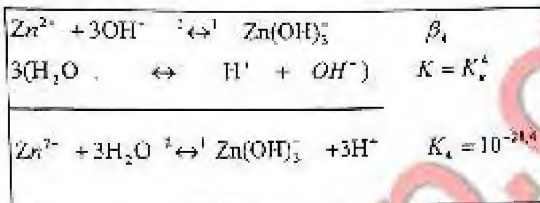


étant égale à $K_e = 10^{-28,4}$, calculer $\beta_4(Zn(OH)_3^-)$.

Réponse

Il faut d'abord trouver la relation entre la constante de stabilité du complexe $Zn(OH)_3^-$, qui n'est autre dans ce cas que K_4 et la constante de formation $\beta_4(Zn(OH)_3^-)$.

Pour cela on écrit les deux réactions qui correspondent à la formation de $Zn(OH)_3^-$, est donc le ligand est H_2O ou OH^- .



On remarque que $K_e = \beta_4 K_e^4$, c'où :

$$\beta_4 = K_e K_e^{-4} = 10^{-28,4} 10^{56} = 10^{-27,8}$$

3. Constante de Dissociation

La constante de dissociation (K_d) correspond à la dissociation (sens 2) du complexe.

$$(K_d)_2 = \frac{1}{\beta_2} = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$(K_d)_4 = \frac{1}{\beta_4} = \frac{[Zn^{2+}][OH^-]^4}{[Zn(OH)_4^{2-}]}$$

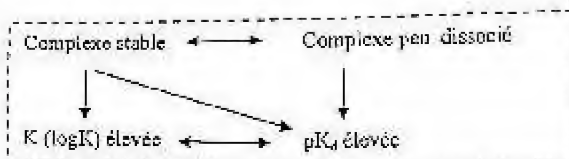
Par analogie avec les acides et bases qui sont caractérisés par leurs pK_a ou pK_b , les complexes sont aussi caractérisés par leurs pK_d .

$$p(K_d)_1 = -\log(K_d)_1 = -\log\left(\frac{1}{K_1}\right) = \log K_1$$

d'où on a en général $pK_d = \log K_1$

Lorsque la constante d'équilibre K est élevée, la constante de dissociation K_d est faible.

Le complexe est peu dissocié. On dit alors que le complexe est stable.



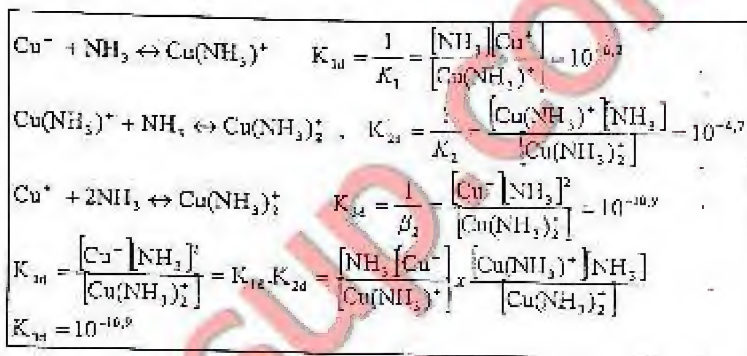
II- Complexes Successifs

1- Constantes de dissociation partielles et globales

Lorsque avec un seul type de ligand (L), M^{n+} peut former plusieurs complexes ML_n ($n \geq 1$) ou des complexes polydentés on dit qu'on a des complexes successifs.

Les constantes de stabilité et de dissociation de ces complexes sont liées.

Exemple



Les constantes K_{12} et K_{23} sont dites constantes de dissociation successives ou partielles.

La constante K_{34} est dite constante de dissociation globale.

N.B.

- La constante de formation (β_2) est égale à l'inverse de la constante (K_{34}) de dissociation globale.

- K_2 ne peut être considéré comme une constante de formation (β), parce que la réaction inverse n'est pas une réaction de dissociation totale.

2- Constantes de formation conditionnelles

Elles sont dites aussi constantes apparentes et sont des quotients de concentrations et non des constantes thermodynamiques.

La constante de formation est : $\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$

La constante de formation conditionnelle est : $K = \frac{[ML]}{[M^*][L']}$

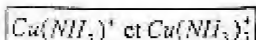
$[M^*]$: Concentration totale de M non lié à L.

$[L']$: Concentration totale de L non lié à M.

K = constante de formation (ou de stabilité) conditionnelle.

III- Domaine de prédominance

Lorsqu'on ajoute NH_3 à une solution de Cu^+ , on peut former dans certaines conditions, les deux complexes suivants :



La concentration de Cu^+ , $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$ et de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ dépend de $[\text{NH}_3]$.

$$K_{1a}(\text{Cu}(\text{NH}_3)^+) = \frac{[\text{Cu}^+][\text{NH}_3]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]} \Rightarrow$$

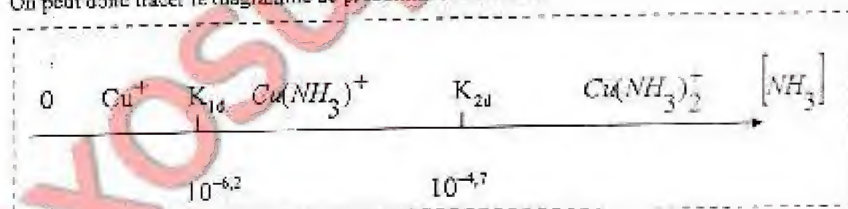
$$\frac{K_{1a}}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Cu}^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]} \Rightarrow [\text{NH}_3] > K_{1a} \text{ alors : } [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+] > [\text{Cu}^+]$$

on dit que $[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]$ prédomine

$$\frac{K_{2a}}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]} \Rightarrow [\text{NH}_3] > K_{2a} \text{ alors : } [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+] > [\text{Cu}(\text{NH}_3)^+]$$

on dit que $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]$ prédomine

On peut donc tracer le diagramme de prédominance suivant:



Remarque : le complexe $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ prédomine pour des valeurs de $[\text{NH}_3]$ élevées

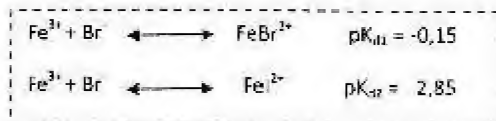
IV- Prédiction des réactions

1-Cas d'un seul atome central et plusieurs ligands

Exemple: Fe^{3+} en présence de I^- et Br^-

Lorsque les ligands I^- et Br^- sont présents à des concentrations identiques, Fe^{3+} réagit avec l'un ou l'autre, qui conduit à la formation du complexe le plus stable.

Deux réactions sont possibles;



C'est le complexe le plus stable (peu dissocié, pK_d le plus élevé) qui est formé : Fe^{2+} $pK_d = 2,85$

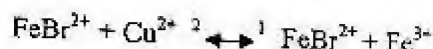
2- Cas d'un ligand et de deux cations

Ce cas est analogue au précédent. On a formation du complexe le plus stable.

Exemple: Br^- en présence de Fe^{3+} et de Cu^{2+}

$pK_d(CuBr^+) \approx -0,07$, $pK_d(FeBr^{2+}) \approx -0,15$

C'est $FeBr^{2+}$ qui se forme:

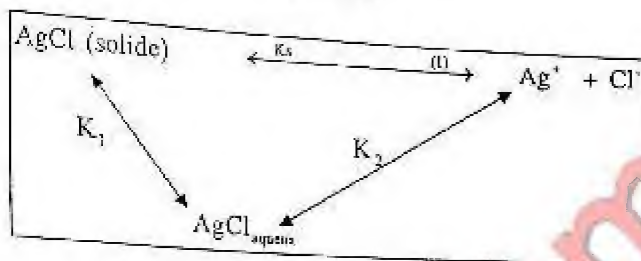


La réaction se fait dans le sens 1.

Pour libérer $Fe(III)$ qui est initialement complexé sous forme de $FeBr^{2+}$, on ajoute Cu^{2+} qui est plus actif vis-à-vis de Br^- que Fe^{2+} .

I- Produit de solubilité

La dissolution d'un solide est décrite par:



Ce phénomène se fait généralement, en deux étapes:

- 1- dissolution du solide par formation du complexe aqueux $\text{AgCl}(\text{aq})$
- 2- dissociation du complexe aqueux $\text{AgCl}(\text{aq})$ formé.

La constante de l'équilibre (1) notée K_s est donnée par l'expression:

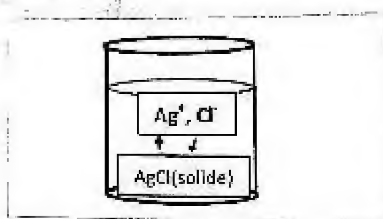
- $K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$

Remarque:

- Cette constante est dite produit de solubilité. Elle est sans dimension et dépend uniquement de la température.
- L'équilibre (1) est une réaction qui fait intervenir une dissolution suivie d'une dissociation du complexe $\text{AgCl}_{\text{aqueux}}$ entre une phase solide et une autre liquide.
- Dans la majorité des cas, le complexe est peu stable, et de ce fait le phénomène de "dissolution" du solide dépend essentiellement de la l'étape de dissolution du complexe.

$$\begin{aligned} K_s &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \\ &= [\text{AgCl}_{\text{aq}}] \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{\text{aq}}]} = K_1 \cdot K_2 \end{aligned}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$



Solution Saturée: C'est une solution dans laquelle il y'a un excès de solide.

II- Solubilité

II- 1. Définition

C'est la quantité maximale du solide qui peut être dissoute dans un litre de solution. Elle s'exprime en g/L (solubilité massique) ou en mole/L (solubilité molaire qu'on note s). C'est cette dernière unité qui est utilisée dans les calculs thermodynamiques.

La solubilité dépend de la température et de la nature du solide.

Exemple

Dans 1 L d'eau pure, on peut dissoudre :

- 5570 g (27 moles) de AgClO_4 (solide).
- 0,0018g ($1,3 \cdot 10^{-5}$ mole) de AgCl (solide).

On dit que AgClO_4 est plus soluble que AgCl .

II- 2. Exemples de calcul de K_s et de s .

a- Calcul de K_s à partir de s .

Exemple

Déterminer le produit de solubilité K_s , de AgCl(s) , sachant que la quantité maximale de ce solide qui peut être dissoute dans 1 litre d'eau pure est égale à 2 mg. La masse molaire de AgCl est $M_{\text{AgCl}} = 143 \text{ g/mole}$.

	AgCl, solide	\leftrightarrow	Ag^+	$+$	Cl^-
Etat initial	excès		0		0
Avancement	- s		+ s		+ s
Equilibre	excès - s		s		s

$$K_s = [Ag^+][Cl^-] = s^2$$

$$\Rightarrow s = \frac{m}{M_{AgCl}} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{143} = 1,34 \cdot 10^{-5} M$$

$$\Rightarrow K_s = s^2 = (1,34 \cdot 10^{-5})^2 = 1,79 \cdot 10^{-10}$$

b- Calcul de la solubilité s , à partir de K_s .

Exemple 1.

Calculer la solubilité de $BaSO_4(s)$ dans l'eau pure. On donne $K_s(BaSO_4, s) = 10^{-10}$.

	$BaSO_4, \text{solide} \leftrightarrow$	$Ba^{2+} + SO_4^{2-}$
Etat initial	excès	0 0
Avancement	- s	+ s + s
Equilibre	excès - s	s s

$$K_s = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = s^2$$

$$\Rightarrow 2 \log s = \log K_s = -10 \Rightarrow \log s = -5 \Leftrightarrow s = 10^{-5} M$$

Exemple 2.

Calculer la solubilité de $Cu(OH)_2(s)$ dans l'eau pure, sachant que $K_s(Cu(OH)_2) = 2,2 \cdot 10^{-20}$.

	$Cu(OH)_2, \text{solide} \leftrightarrow$	$Cu^{2+} + 2OH^-$
Etat initial	excès	0 0
Avancement	- s	+ s + 2s
Equilibre	excès - s	s 2s

$$K_s = [Cu^{2+}] [OH^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

$$\Rightarrow \log K_s = \log 4 + 3 \log s = -19,66$$

$$\Rightarrow 3 \log s = -20,66 \Rightarrow \log s = -6,75$$

$$s = 1,8 \cdot 10^{-7} M$$

III- Réaction de précipitation

III- 1- Conditions thermodynamiques de précipitation

La précipitation est la réaction inverse de la dissolution. Elle peut avoir lieu lorsqu'il y a présence simultanée d'anion(s) et de cation(s).

Exemple : Précipitation de Ag^+ et Cl^- .

une solution aqueuse contient Ag^+ et Cl^- à des concentrations initiales désignées respectivement par $[Ag^+]_0$ et $[Cl^-]_0$. Quelles sont les conditions thermodynamiques de formation du précipité $AgCl(s)$ dans ce cas? On donne $K_s(AgCl, s) = 2,0 \cdot 10^{-10}$.

	Ag^+	Cl^-	$AgCl(s)$
Etat initial	a	b	0
Avancement	-x	-x	x
Equilibre	a-x	b-x	x

Attention !!

x est le nombre de moles de Ag^+ et de Cl^- précipités sous forme de $AgCl$ (précipité). Par conséquent il est égal dans ce cas, au nombre de moles de $AgCl$ formées.

Il ne faut pas confondre x avec la solubilité s, qui est égale aux nombres de moles de $AgCl$ (solide) dissous.

Dans les conditions initiales le système peut être dans un état de non équilibre. Ces conditions sont caractérisées par le rapport ionique Q_i .

$$Q_i = [Ag^+]_0 [Cl^-]_0$$

On a:

$$\Delta G_f = \Delta G_f^0 + RT \ln K$$

avec $K=1/Q_i$ avant l'équilibre et $K=1/K_s$ à l'équilibre

À l'équilibre on a: $\Delta G_f = \Delta G_f^0 + RT \ln K = 0$ et $1/K = K_s = [Ag^+] [Cl^-]$

$$\Delta G_f^0 = - RT \ln K = RT \ln K_s$$

Chapitre III - Réaction de Précipitation

Pour qu'il y ait formation du précipité AgCl , il faut que la réaction soit spontanée dans le sens 1.
D'où:

$$\Delta G_1 \leq 0 \Rightarrow \Delta G_1^0 + RT \ln K \leq 0 \Rightarrow RT \ln K \leq -\Delta G_1^0$$

Dans ce cas on a:

$$RT \ln K \leq -\Delta G_1^0 = -RT \ln K_s$$

$$K = 1/Q_s \Rightarrow -RT \ln Q_s \leq -RT \ln K_s \Leftrightarrow RT \ln Q_s \geq RT \ln K_s \Rightarrow Q_s \geq K_s$$

aux cas sont possibles:

1. $Q_s \geq K_s$ ou $[\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 \geq K_s$; on a précipitation de AgCl .
2. $Q_s \leq K_s$ ou $[\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0 < K_s$; on n'a pas précipitation de AgCl .

Conclusion

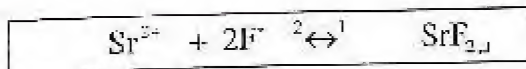
Relation entre K_s et Q_s	Nature de la Solution	Résultat
$Q_s < K_s$	Non saturée	Le solide est <u>totalement dissous</u> .
$Q_s = K_s$	Saturée	Le solide <u>ne peut plus se dissoudre</u> .
$Q_s > K_s$	Sursaturée	Excès de solide: On a <u>précipitation</u> des ions jusqu'à ce que la relation $Q_s = K_s$ soit vérifiée.

III- 2-Composition d'une solution après précipitation

Exemple

On considère une solution de Sr^{2+} (0,05M) et de F^- (0,06M). Déterminer la quantité de $\text{SrF}_2(s)$ formée, et les concentrations $[\text{Sr}^{2+}]$ et $[\text{F}^-]$. Donnée: $K_s(\text{SrF}_2, s) = 3 \cdot 10^{-9}$.

1- On calcule Q_s



$$\begin{aligned} Q_s &= [\text{Sr}^{2+}]_0 [\text{F}^-]_0^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3 \\ \Rightarrow Q_s &= 0,05 \cdot (0,06)^2 = 1,8 \cdot 10^{-4} \\ \Rightarrow Q_s &> K_s \end{aligned}$$

Attention !! Il ne s'agit pas d'une solution saturée de SrF_2 (solide)
Pour cela on a:

$$[\text{Sr}^{2+}] \neq s \text{ et } [\text{F}^-] \neq 2s$$

On constate que $Q_s > K_s \Rightarrow$ La solution est donc Saturée.

Par conséquent on a précipitation de $SrF_2(s)$.

Remarque

L'expression de K_s ou Q_s doit correspondre toujours à la dissolution même si la réaction considérée est une précipitation :

$$Q_s = [Sr^{2+}] [F^-]^2 \quad \text{ou} \quad K_s = [Sr^{2+}] [F^-]^2$$

	Sr^{2+}	+	$2F^{-}$	\rightleftharpoons	SrF_2
Etat initial	$a = 0,05$		$b = 0,06$		0
Avancement	$-x$		$-2x$		$+x$
Equilibre	$a - x$		$b - 2x$		x
Réactif limitant	$(x_{\max}) = 0,05$		$x_{\max} = 0,03$		$x = 0,03$
Equilibre	$0,05 - 0,03 = 0,02$		ϵ		$0,03$

$$K_s = [Sr^{2+}] [F^-]^2 = (a - x)(b - 2x)^2$$

Cette équation n'admet pas de racine mathématique simple. C'est pour cela qu'on procède par approximation.

- K_s est très faible ce qui signifie que la dissolution de $SrF_2(s)$ est aussi très faible. La réaction inverse, qui est la précipitation est par conséquent importante.
- La réaction est totale dans le sens de la précipitation (sens \rightarrow).
- F^- ou Sr^{2+} disparaît totalement: Réactif limitant ou x_{\max}
- On calcule x_{\max} et on ne conserve que la valeur la plus faible.

$x_{\max} = 0,03$. L'ion F^- est le réactif limitant. De ce fait la valeur de $[F^-]$ qui est très faible et égale à ϵ qu'il faut calculer.

$$[F^-] = \epsilon = ???? \quad \text{Et} \quad [Sr^{2+}] = 0,02M.$$

$$\begin{aligned} K_s &= [Sr^{2+}] [F^-]^2 \\ \Rightarrow [F^-]^2 &= \frac{K_s}{[Sr^{2+}]} = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{0,02} = 15 \cdot 10^{-8} \\ \Rightarrow [F^-] &\approx 3,8 \cdot 10^{-4} M \end{aligned}$$

III- 3- Effet de l'ion Commun

Un sel devient moins soluble lorsqu'il est dissous dans une solution qui contient l'un de ses ions.

AgCl est très peu soluble. Mais il le devient encore plus, s'il est dissous dans une solution qui contient initialement des ions Ag^+ et/ou Cl^- .

Exemple: dissolution de $\text{AgCl}(s)$ dans une solution aqueuse qui contient Ag^+ et/ou Cl^- .

Calculer la solubilité s , de $\text{AgCl}(s)$ dans une solution de KCl ($0,1M$).

	$\text{AgCl}(s)$	\rightleftharpoons	Ag^+	$+$	Cl^-
Etat initial	excès		0		0,1
Avancement	$-s'$		$+s'$		$+s'$
Equilibre	excès $-s'$		s'		$0,1 + s'$

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S'(S' + 0,1)$$

$$\rightarrow (S')^2 + 0,1S' - K_s = 0 \quad K_s = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\Rightarrow S' = \frac{-0,1 + \sqrt{(0,1)^2 + 4K_s}}{2} = \frac{-0,1 + \sqrt{(0,1)^2 + 4 \times 2 \cdot 10^{-10}}}{2}$$

$$\Rightarrow S' = 1,95 \cdot 10^{-5} M$$

Méthode Approximative

$$K_s = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_s = \text{Constante} \Rightarrow \text{Si } [\text{Cl}^-] \uparrow \text{ alors } [\text{Ag}^+] = S' \downarrow$$

$$\Rightarrow S' \ll S \text{ or } S = 1,4 \cdot 10^{-5} M \text{ est inférieur à } 0,1$$

$$\Rightarrow S' \ll 0,1 \text{ d'où } S' + 0,1 \approx 0,1$$

$$\Rightarrow K_s = S'(0,1 + S') \approx S' \cdot 0,1 \text{ d'où } s' = \frac{K_s}{0,1} = 2 \cdot 10^{-9}$$

III- 4-Effet d'un agent complexant

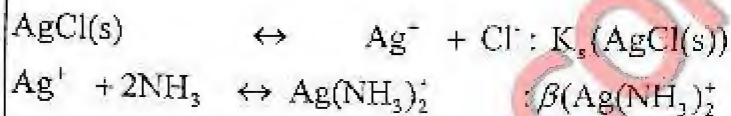
Si l'un des ions qui provient du solide dissous en solution est complexé par un ligand donné, la solubilité de ce solide augmente.

Exemple

Calculer la solubilité de $\text{AgCl}(s)$ dans une solution NH_3 (1M). On considère qu'il y a formation essentielle, dans ce cas, du complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Données: $K_s(\text{AgCl}, s) = 2.10^{-10}$; $\beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.5.10^7$.

Les réactions qui interviennent dans ce cas sont :



La réaction globale de dissolution tenant compte de la réaction de complexation s'écrit :

	$\text{AgCl}(s)$	$+ 2\text{NH}_3$	$\overset{2}{\leftrightarrow} \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$
Etat initial	excès	1	0
Avancement	-s'	-2s'	+s'
Equilibre	excès -s'	1-2s'	s'

$$K_s'(\text{AgCl}, \text{NH}_3) = K_s(\text{AgCl}, s) \cdot \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$$

On remarque que le produit de solubilité associé à la réaction de dissolution en présence de NH_3 est devenu $K_s(\text{AgCl}, \text{NH}_3)$ qui est :

$$K_s'(\text{AgCl}, \text{NH}_3) = K_s(\text{AgCl}, s) \cdot \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$$

Plus la valeur de la constante β est grande, plus la constante $K_s(\text{AgCl}, \text{NH}_3)$ est élevée, et plus la dissolution de AgCl est importante.

$$\begin{aligned}
 K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) &= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \\
 &= [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \cdot \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \\
 K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) &= K_s(\text{AgCl}_s) \cdot \beta(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) \\
 &= 2 \cdot 10^{-10} \cdot 1,5 \cdot 10^7 = 3 \cdot 10^{-3} \\
 \Rightarrow \frac{(s')^2}{(1-2s')^2} &= K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3) \\
 \Rightarrow \frac{(s')}{(1-2s')} &= \sqrt{K_s(\text{AgCl}_s, \text{NH}_3)} = 0,055\text{M}; \quad s' = 0,045\text{M}
 \end{aligned}$$

III- 5. Effet du pH

La solubilité d'un solide dépend du pH dans le cas où les ions qui proviennent de la dissolution de ce solide, ont des propriétés acido-basiques non négligeables. Ceci est généralement le cas où les anions sont des groupements hydroxyles (OH^-) ou des bases conjuguées (A^-) des acides faibles (HA).

Exemple

Calculer la solubilité s , et le pH d'une solution saturée de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2, s) = 1,2 \cdot 10^{-11}$.

La réaction de dissolution est :

	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\overset{2}{\rightleftharpoons}_1$	Mg^{2+}	+	2OH^-
Etat initial	excès		0		ϵ
Avancement	-s		+s		+2s
Equilibre	excès-s		s		2s

$$\begin{aligned}
 K_s(\text{Mg}(\text{OH})_2, s) &= [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = s \cdot (2s)^2 \\
 &= 4s^3 \Rightarrow 4s^3 = 1,2 \cdot 10^{-11} \Leftrightarrow 4s^3 = 12 \cdot 10^{-12} \\
 &\Rightarrow s^3 = 3 \cdot 10^{-12} \Rightarrow s = 1,44 \cdot 10^{-4}
 \end{aligned}$$

Le pH de cette solution est tel que :

$$[\text{OH}^-] = 2s \Rightarrow \text{pOH} = -\log(\text{OH}^-) = -\log 2s = 3,5, \text{ d'où } \text{pH} = 10,5.$$

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$$

À température constante, $K_s = \text{Cte}$.

Si $[\text{OH}^-] \uparrow$, alors $[\text{Mg}^{2+}] = s \downarrow$.

- Lorsque $[\text{OH}^-]$ augmente (*pH augmente*), $[\text{Mg}^{2+}]$ diminue et s diminue aussi.
- Lorsque le pH diminue ($[\text{OH}^-]$ diminue), $[\text{Mg}^{2+}]$ augmente et s augmente aussi.

Réactions d'oxydo-réduction

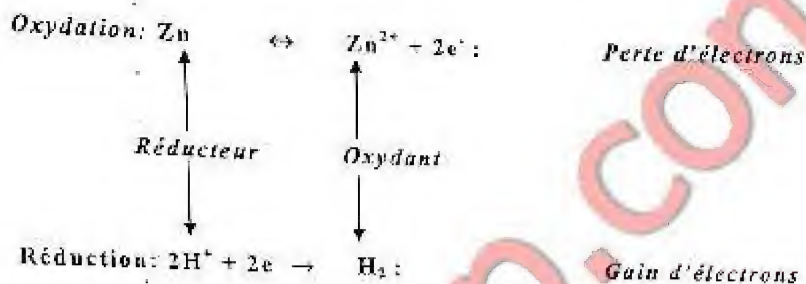
1- Généralités

1-1- Définitions

1-a. Oxydant et Réducteur

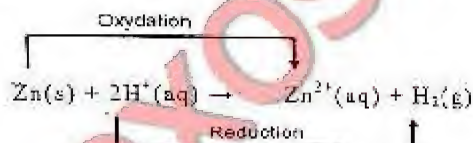
Un oxydant (*Réducteur*) est une espèce chimique qui fixe (*cède*) des électrons. Lorsqu'un oxydant fixe des électrons il est réduit. Inversement lorsqu'un réducteur cède des électrons, il est oxydé.

Exemples:



Les Couples (Zn^{2+}/Zn) et (H^+/H_2) sont dits couples rédox ou oxRed

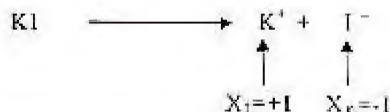
Réaction d'oxydo-réduction entre les deux couples:



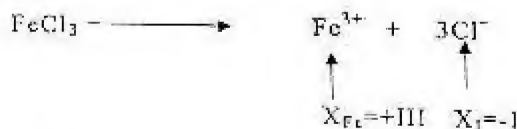
1-b. Degré ou nombre d'oxydation

C'est la charge que prendrait l'atome dans une molécule si toutes les liaisons chimiques sont rompues. Il est un nombre entier et on le désigne par les chiffres romains pour qu'il ne soit pas confondu avec la charge électrique de l'atome.

Exemples



(X_i désigne le degré d'oxydation de l'ion i)



Règles:

- 1. Dans une molécule, la somme des degrés d'oxydation (X_i) est égale à la charge de cette molécule.
- 2. Le degré d'oxydation de H est égal à +1 sauf dans LiH où $X_H = -1$
- 3. Le degré d'oxydation de O est égal à -II sauf dans H_2O_2 où $X_O = -1$

Exemples

On considère la réaction de dissociation suivante :



soit z la charge de la molécule (KI) ou de l'ion (K^+ ou I^-) , on a :

$$z=0 \Rightarrow X_K + X_I = 0 \Rightarrow X_K = -X_I = +1$$



$$z=-1 \Rightarrow X_{Fe} + 2X_{Cl} = -1 \Rightarrow X_{Fe} = +II ; 2 X_{Cl} = -II$$

L'atome Cl est un halogénure, son degré d'oxydation est souvent égal à -1

$$Cl_2, z=0 \rightarrow 2X_{Cl} = 0 \text{ et } X_{Cl} = 0$$

$$Fe^{3+}, z=+3 \Rightarrow X_{Fe} = +III, \text{ on écrit } Fe(III)$$

Remarque

Dans une molécule, un élément peut avoir plusieurs degrés d'oxydation.

$$Fe_3O_4, z=0 \Rightarrow 3X_{Fe} + 4X_O = 0 \quad \text{et} \quad 3X_{Fe} = -4X_O = +VIII \quad (X_O = -II)$$

$$\text{D'où } X_{Fe} = \frac{8}{3} !!$$

Le degré d'oxydation du Fer n'est pas un entier !!

Cette valeur n'est en fait qu'une moyenne des degrés d'oxydation des 3 atomes de Fe. En effet X_{Fe} est compris entre +II et +III.

$$\frac{6}{3} \leq X_{Fe} \leq \frac{9}{3}$$

Le fer existe sous forme de $Fe(II)$ et de $Fe(III)$. Dans Fe_3O_4 on a $2Fe(III)$ et $1Fe(II)$.

Règle 4.

Si σ est le nombre d'électrons périphériques d'un atome on a :

- Si $X \geq 0$ (l'atome est un réducteur), alors $0 \leq X \leq \sigma$
- Si $X \leq 0$ (l'atome est un oxydant), alors $0 \geq X \geq \sigma - 8$.

Par conséquent, pour un atome dont le nombre d'électrons périphérique est σ , le degré d'oxydation X , est tel que :

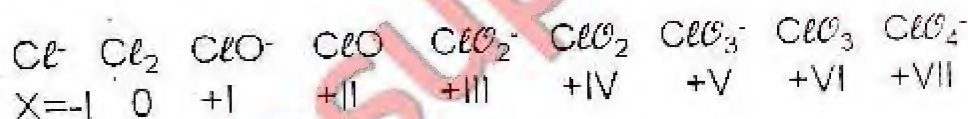
$$\sigma - 8 \leq X \leq \sigma$$

Exemple

$$Cl: 3s^2 3p^5, \sigma=7 \Rightarrow 7-8 \leq X_{Cl} \leq 7 \Rightarrow -1 \leq X_{Cl} \leq +VII$$

Le degré d'oxydation du chlore est donc compris entre $-I$ et $+VII$.

En effet Cl peut exister sous neuf degrés d'oxydation qui sont :



2.b. Application: Calcul du degré d'oxydation

2.a. Composés inorganiques

Calculer le degré d'oxydation des atomes H, Mn et P, dans les composés suivants :



$$2X_H + X_O = 0 \quad 2X_H = -X_O = -(-II); X_H = +I$$



$$2X_K + X_{Mn} + 4X_O = 0; 2(+I) + X_{Mn} + 4(-II) = 0 : X_{Mn} = (+VI)$$

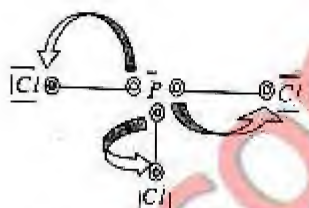


$$2X_H + 2X_O = 0 \quad X_O = -2X_H = -2(+I); X_O = -I$$

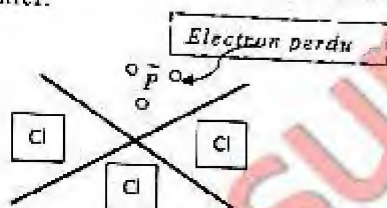
Remarque : L'oxygène (élément le plus électronégatif après le fluor) a un $X_O = -1$ sauf dans la molécule $F-O$ ($X_O = +1$) ou dans O_2 ($X_O = 0$).



$$3X_{Cl} + X_P = 0; X_P = 3X_{Cl} = 3(+1); X_P = +III$$



Lors de la rupture de la liaison chimique P-Cl, l'atome P étant plus électropositif que l'atome Cl, va céder son électron (électron qui assure la liaison P-Cl) à ce dernier.



Bilan électronique :

Phosphore

Etat initial : 5 électrons

Après rupture : 2 électrons

Chlore

Etat initial : 7 électrons

Après rupture : 8 électrons

Le degré d'oxydation des atomes de phosphore et de chlore sont :

$$P: X_P = 5 - 2 = +3 \text{ et } Cl: X_{Cl} = 7 - 8 = -1$$

2. b. Composés organiques

Dans les composés organiques, le carbone peut avoir plusieurs degrés d'oxydation.

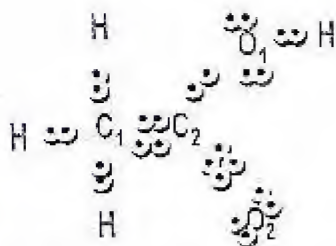
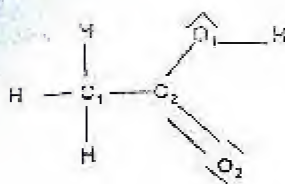
Exemple d'application

Acide acétique : CH_3COOH ($C_2H_4O_2$)

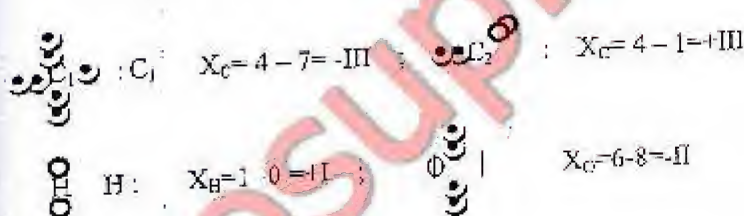
$$2X_C + 4 - 4 = 0 \Rightarrow 2X_C = 0$$

Dans ce cas aussi, le degré d'oxydation du carbone n'est qu'une moyenne de deux degrés d'oxydation qui sont dans cette molécule de signes opposés. Le schéma de Lewis de la molécule CH_3COOH permet de retrouver le degré d'oxydation de chacun des deux atomes de carbone de cette molécule.

Le schéma de Lewis de cette molécule est:



On sait que $X_O > X_C > X_H$, la rupture des liaisons chimiques conduit donc à l'état électronique suivant :



Avec \bullet = e⁻ et \bigcirc = électron perdu

1-2. Comment équilibrer une réaction d'oxydo-réduction ?

1. Écrire les équations de demi-réaction redox mises en jeu pour chaque élément.
2. Calculer le Degré d'Oxydation (DO) de l'oxydant et du réducteur et déterminer le nombre d'électrons échangés.
3. Équilibrer le nombre d'électrons échangés
4. Écrire la réaction globale, et équilibrer les charges puis les atomes.

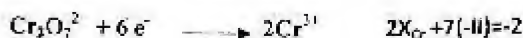
Les charges sont équilibrées par les ions H^+ en milieu acide et par les ions OH^- En milieu basique.

Exemple

Équilibrer la réaction suivante en milieu acide :



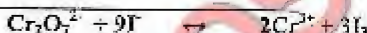
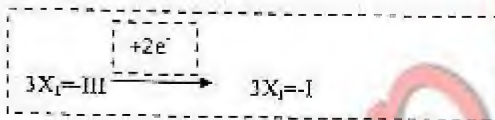
Couple 1 : $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$:



Pour simplifier, on adopte les chiffres romains pour les valeurs des degrés d'oxydation.



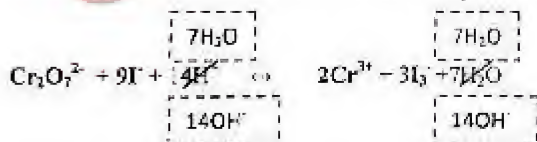
Couple 2 : $\text{I}^- / \text{I}_3^-$:



Équilibre des charges en milieu acide



Pour équilibrer les charges en milieu basique : on ajoute OH^- à droite et à gauche de la réaction obtenue en milieu acide (le nombre de OH^- à ajouter est égal au nombre d'ions H^+ présents en milieu acide)



II- Réaction électrochimique

C'est une réaction d'oxydo-réduction dont l'échange d'électrons, se fait par l'intermédiaire d'un fil conducteur. Elle peut se faire dans les deux sens. Elle est donc réversible.

1- Électrode rédox- Potentiel rédox

1. a- Électrode de première espèce

C'est un métal au contact de l'un de ses ions en solution.

Exemple

Une lame de cuivre (Cu) plongée dans une solution de Cu^{2+} . Elle est symbolisée par Cu^{2+}/Cu .

La réaction électrochimique qui a lieu dans ce cas est :



$$E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} \quad F = \text{Faraday} \quad W_{\text{el}} = \Delta G = -nFE$$

La réaction électrochimique qui a lieu dans ce cas est :



E est le potentiel de l'électrode on le note $E = E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})}$ et $F = \text{Faraday} = 96500\text{C}$

ΔG est dans ce cas égal au travail électrique.

$$\text{d'où : } W_{\text{électrique}} = \Delta G = -2FAE$$

Dans les conditions standards on a $\Delta G^\circ = -2FAE^\circ$

Cette réaction électrochimique peut se faire dans les deux sens :

- Sens spontané. Il correspond à $\Delta G < 0$
- Sens non spontané. Il correspond à $\Delta G > 0$

Remarque

Les réactions rédox sont généralement :

- spontanées dans le sens de la réduction. On a dans ce cas :

$$\Delta G < 0 \text{ avec } \Delta G = -n FAE. \text{ Avec } n \text{ le nombre de moles d'électrons échangés.}$$

Le système électrochimique fournit le travail (électrique). En thermodynamique, il est équivalent à un générateur. On note aussi que ce cas est similaire à une attraction électrostatique entre une charge (+) et une charge (-).

- non spontanées dans le sens de l'oxydation.

$$\Delta G = +n FAE \text{ et } \Delta G > 0$$

Le système consomme dans ce cas de l'énergie. Il est équivalent à un moteur. Ce cas est comparable à une ionisation, en négligeant la solvatation des ions.

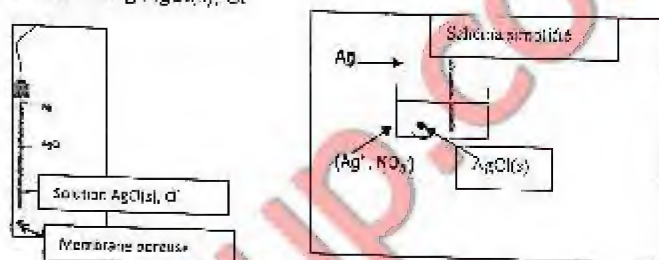
Parfois on écrit cette relation sous forme $\Delta G = \Delta n F \Delta E$, Δn étant la différence des électrons dans les demi-réactions d'oxydo-réduction. Lors de la réduction $\Delta n < 0$, dans le cas de l'oxydation $\Delta n > 0$.

1-b- Électrode de seconde espèce

Il s'agit d'un métal (sous forme de lame) recouvert de l'un de ses sels peu soluble, plongé dans une solution qui contient l'anion de ce sel.

Exemple

Electrode: $\text{Ag}/\text{AgCl(s)}, \text{Cl}^-$



Réaction électrochimique		
$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$		$\Delta G_1 = -RT \ln K$
$\text{Ag}^+ + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Ag}$		$\Delta G_2 = -FE(\text{Ag}^+/\text{Ag})$
$\text{AgCl(s)} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$		$\Delta G_3 = -FE(\text{AgCl}/\text{Ag})$

Relation entre $E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}$ et $E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}$

Cette relation est une conséquence de la relation entre $\Delta G_i \propto \Delta U_i$

On a $\Delta G_3 = \Delta G_1 + \Delta G_2 = \Delta G_2$ puisque $\Delta G_1 = 0$, $\Delta G_2 - FE_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = \Delta G_3 = -FE_{(\text{AgCl}/\text{Ag})}$

d'où :

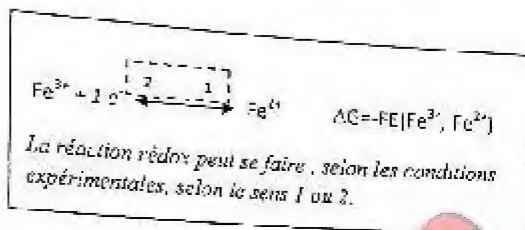
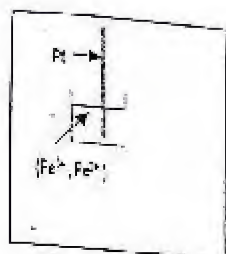
$$E_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} = E_{(\text{AgCl(s)}/\text{Ag(s),Cl}^-)}$$

1-c- Électrode de troisième espèce

Elle est dite aussi électrode ionique; l'oxydant et le réducteur sont sous forme ionique (Fe^{3+} , Fe^{2+}). L'échange des électrons avec une autre électrode se fait par l'intermédiaire d'un métal inerte qui est un fil de platine Pt. En pratique on utilise une tige en carbone solide.

Exemple

Electrode: $\text{Pt}(s) | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$

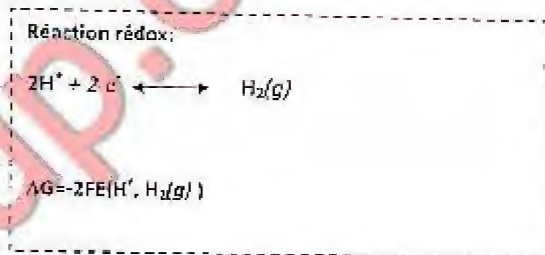
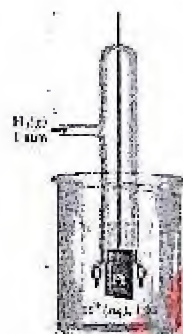


Elle est constituée d'un fil de platine qui plonge dans une solution (H^+ ou Cl^-). Cette solution est en équilibre avec un gaz constitué par l'un des ions présent dans la solution.

Exemples : (H_2, H^+), (Cl_2, Cl^-), ($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$)

Cette électrode est considérée de première espèce.

Exemple : $\text{Pt} | \text{H}_2(g) | \text{H}^+$



III- Conditions standard- Potentiel zéro

1- Conditions standard

Les conditions standard correspondent à:

- La température ambiante: $20-25^\circ\text{C}$
- La pression atmosphérique: $P=1\text{atm}$.
- Concentrations égales à 1M

2- Potentiel standard- Loi de Nernst

Le potentiel standard, E° , est le potentiel qui correspond aux conditions standard.

Relation de Nernst

La loi de Nernst donne la relation $E=f(E^\circ)$. Elle est une conséquence de la loi thermodynamique :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

Q est le quotient de réaction. À l'équilibre on a $Q=K$ (constante d'équilibre)

Si considère la demi-réaction :



on a $\Delta G = -3FE(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})$; $\Delta G^\circ = -3FE^\circ(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe})$,

$1F = \text{Faraday} = \text{Charge électrique d'une mole d'électrons} = 96.500 \text{ Coulombs}$

$$\Delta G = -3FE(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}) = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

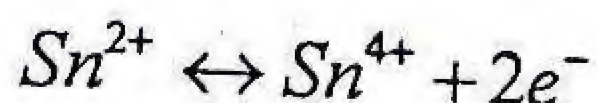
$$Q = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad (\text{Fe solide est en excès})$$

$$\Delta G = -3FE(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}) = -3FE^\circ + RT \ln \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$\Rightarrow E = E^\circ - \frac{RT}{3F} \ln \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E = E^\circ + \frac{RT}{3F} \ln [\text{Fe}^{3+}] \leftarrow \text{Oxydant}$$

Si on considère la demi-réaction suivante :



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \text{ avec } Q = \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow 2FE = 2FE^\circ + RT \ln \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]}$$

Oxydant 2

Réducteur 2

En chimie aqueuse on utilise souvent le logarithme à base 10 (\log_{10}), d'où :

$$\frac{RT}{F} \ln X = 2,3 \frac{RT}{F} \log X; \quad 2,3 \frac{RT}{F} = 0,06 \quad (\ln X = 2,3 \log X)$$

$$\Rightarrow \frac{RT}{F} \ln X = 0,06 \log X$$

D'une façon générale on a pour une réaction redox de type:



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Re}]^b} = E^\circ + \frac{0,06}{n} \log \frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Re}]^b};$$

C'est la loi de Nernst.

Remarque :

- L'avantage de la loi de Nernst est qu'elle permet de retrouver le potentiel standard E° , à partir du potentiel E .

- Les réactions redox sont généralement :

Spontanées dans le sens de la réduction

$$\Delta G < 0$$

$$-nF\Delta E < 0 \text{ et } \Delta E > 0$$

- Non Spontanées dans le sens de l'oxydation

$$\Delta G > 0$$

$$-nF\Delta E > 0 \text{ et } \Delta E < 0$$

3- Potentiel zéro- Échelle à Hydrogène

Le potentiel d'une électrode (A) ne peut pas être mesuré directement. On ne peut mesurer que la différence de potentiel (U) de cette électrode associée à une autre électrode (B).

On a $U = E_A - E_B$

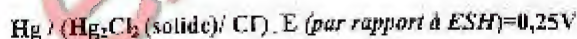
U n'est donc égal E_A à que dans le cas où $E_B = 0$ Volt.

Pour attribuer des valeurs arbitraires aux potentiels des différentes électrodes, Nernst a adopté un potentiel zéro arbitraire, qui est E° de l'électrode à hydrogène dans les conditions standard. Cette électrode est dite aussi Electrode Normale à Hydrogène (ENH) ou Electrode Standard à Hydrogène (ESH). On la note:

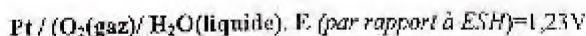


Dans certains cas, il est plus commode d'utiliser une autre électrode de référence que celle à hydrogène telles par exemple :

Electrode au calomel, saturée en KCl (ECS):



Électrode de référence à Oxygène, (ERO):



IV- Les piles électrochimiques

1791: Galvani a montré que l'énergie électrique peut être obtenue à partir des transformations chimiques.

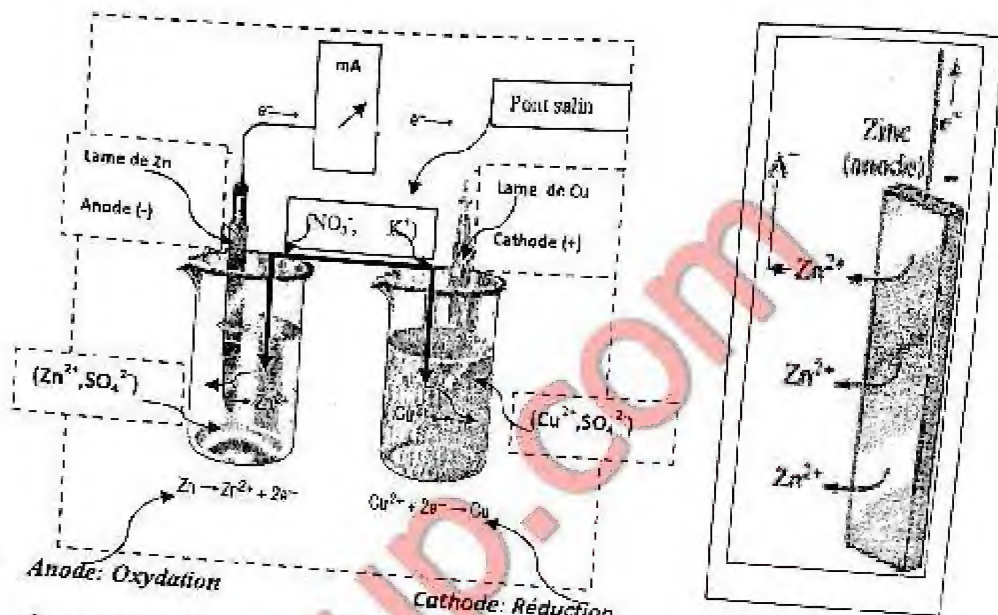
1800: Volta a mis au point la pile Zinc - Cuivre.

1- Pile Daniell

Elle est constituée d'une :

- Lame de cuivre plongée dans une solution de sulfate de Cu.
- Lame de zinc plongée dans une solution de sulfate de Zn.

Lorsque la pile débite, il y a du cuivre qui se dépose sur l'électrode de Cu, et la lame de Zn est attaquée.



Anode: Oxidation

Cathode: Réduction

• formation de Zn^{2+}

• Consommation de Cu^{2+}

• Excès de Zn^{2+} par rapport à SO_4^{2-}

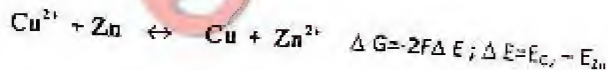
• Excès de SO_4^{2-} par rapport à Cu^{2+}

Pour assurer l'électroneutralité dans les électrodes, les ions se déplacent dans le pont salin.

Ainsi:

- Les cations K^+ , migrent vers la cathode
- Les anions, NO_3^- , migrent vers l'anode

• **Réaction bilan:**



La pile est symbolisée par : $(-) Zn/Zn^{2+} // Cu/Cu^{2+} (+)$.

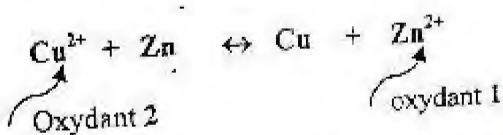
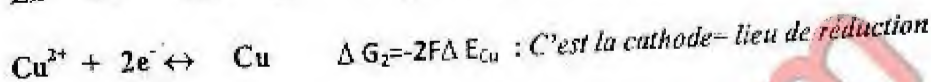
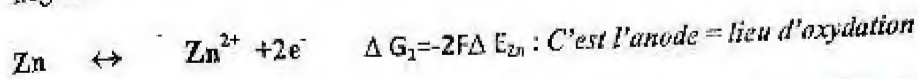
Cette convention n'est pas toujours respectée, du fait que la polarité de l'électrode peut changer, en fonction des conditions expérimentales.

La différence de potentiel, U , entre les deux électrodes $U = E_{Cu} - E_{Zn} = 1,1 V$. U est la force électromotrice. On la note f.e.m. et elle est toujours positive.

ΔG = Travail autre que thermodynamique fourni contre les forces de variation de volume et de pression $\Delta(PV)$. Il est dans le cas des piles électrochimiques égal au travail électrique.

2- Polarité des électrodes

La polarité des électrodes revient à déterminer l'anode et la cathode ou le pôle positif et le pôle négatif.



$$\Delta G_{\text{Total}} = \Delta G_1 + \Delta G_2 = -2F(E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}}) = -2F\Delta E$$

La réaction dans la pile Daniel étant spontanée dans le sens de l'oxydation de Zn, on a par conséquent :

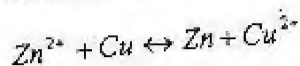
$$\Delta G_{\text{Total}} < 0, \text{ d'où } \Delta E > 0 \text{ et } E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} > 0 \quad E_{\text{Cu}} > E_{\text{Zn}}$$

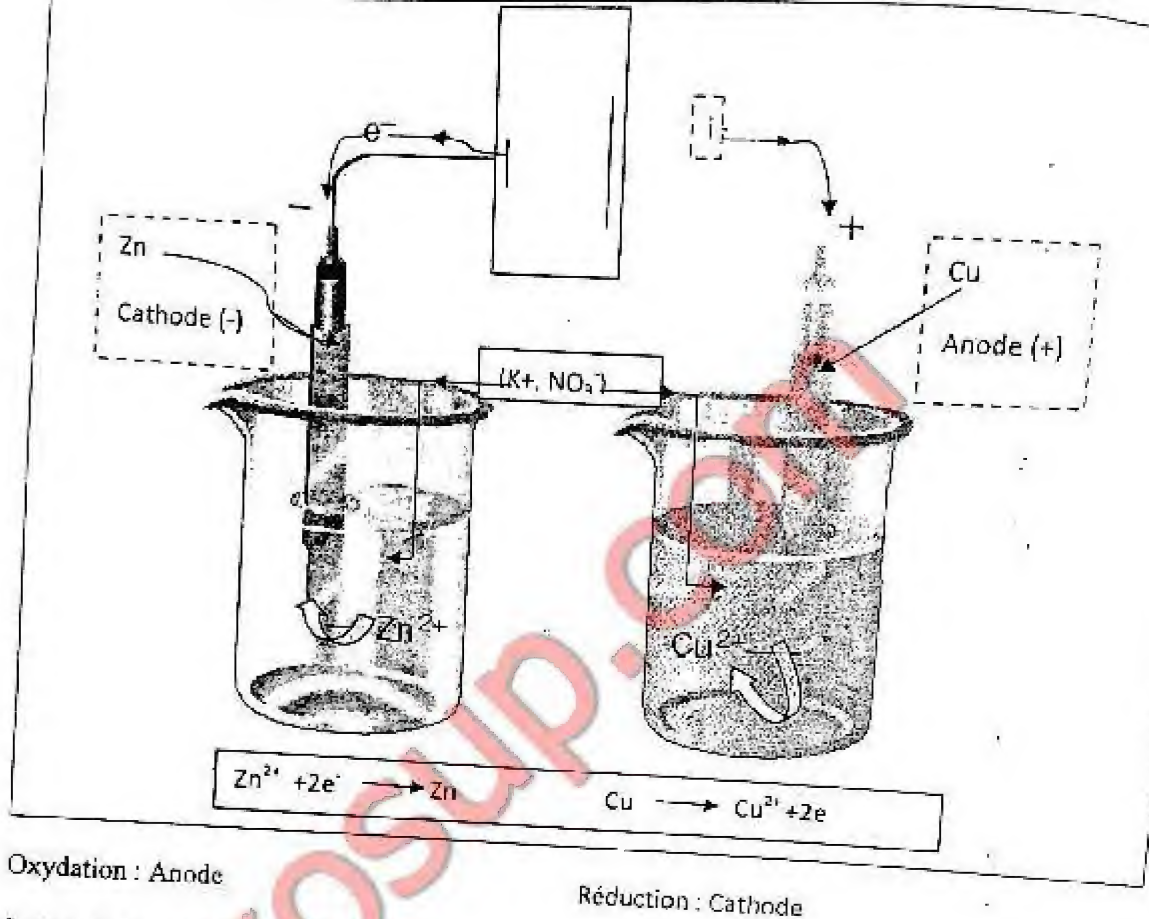
Conclusion:

1) $E_{\text{cathode}} > E_{\text{anode}}$: La cathode est le pôle positif, alors que l'anode est le pôle négatif.

2) Puisque la réaction spontanée se fait vers la droite, Cu^{2+} est un Oxydant plus fort que Zn^{2+} . On peut donc en conclure qu'à l'oxydant le plus fort correspond le potentiel le plus élevé.

La réaction globale de la pile Daniell peut aussi se faire dans le sens non spontané, ($\Delta G > 0$), si on fournit de l'énergie (électrique) au système:





3- Loi de faraday (1832)-Électrolyse

3-a- Généralités

Le principe de l'électrolyse consiste à appliquer un courant électrique continu par l'intermédiaire de deux électrodes, à une solution aqueuse d'un électrolyte.

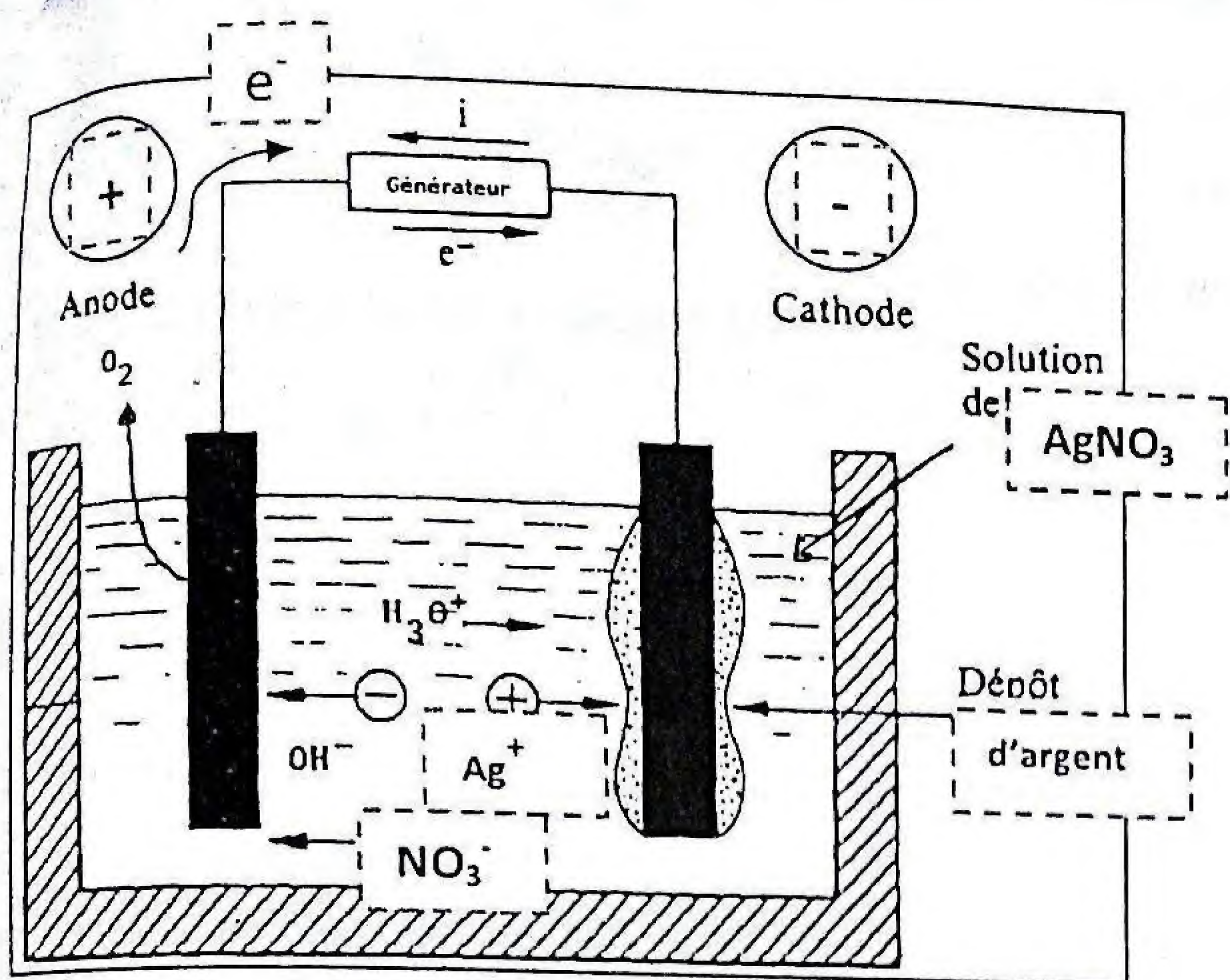
Remarque

C'est le générateur qui impose le sens du courant.

Le courant extérieur circule donc, du potentiel le plus élevé (borne +) Vers le potentiel le moins élevé (borne -).

3-b- Électrolyse

Exemple: Electrolyse d'une solution de $Ag(NO_3)$ en milieu neutre



Anode: Perte des e^- Cathode: Fixation des e^-

Oxydation Réduction

Phénomènes aux électrodes :

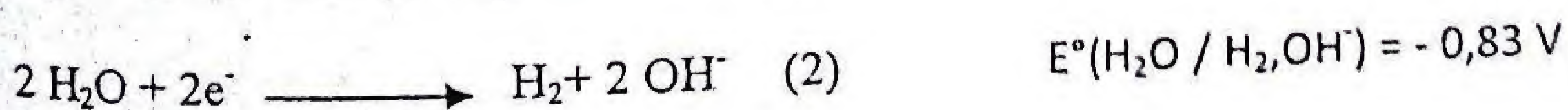
- A La cathode (+) : dépôt d'argent
- A l'anode (-): dégagement de l'oxygène
- Réactions chimiques
- Cathode (borne -) : on a une réduction:
- Anode (borne +) : On a une oxydation.

La réaction bilan qui a lieu doit être la plus spontanée possible et son ΔG le plus faible possible.

Puisque $\Delta G = -nF\Delta E = -nF(E_c - E_a)$ alors ΔE est le plus élevé possible.

- à la cathode réduction de l'oxydant le plus fort (qui a E le plus élevé).
- à l'anode oxydation du réducteur le plus fort (qui a E le plus faible).

Les réactions de réduction possibles dans ce cas sont :



$$E^\circ(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) > E^\circ(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2, \text{OH}^-)$$

C'est la réaction (1) qui a lieu dans ce cas. (l'oxydant le plus fort, Ag^+ , qui est réduit). On a donc

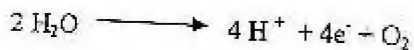
Dépôt de Ag à la cathode

Le milieu étant neutre la demi-réaction d'oxydation suivante ne peut pas intervenir de façon importante dans ces conditions :



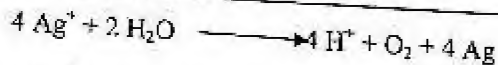
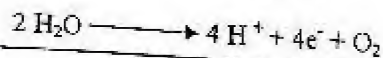
$$E^\circ(\text{NO}_3^-, \text{H}^+ / \text{NO}) = +0,96\text{V}$$

À l'anode Seule la réaction d'oxydation suivante est possible:



$$E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}) = +1,23\text{V}$$

Réaction bilan:



2.b- Étude quantitative

D'après la réaction:



Le dépôt d'une mole (ou $107,87\text{g} = M_{\text{Ag}}$) de Ag nécessite la réduction d'une mole de Ag^+ et donc la fixation de 1 mole d'électrons ($1F = Ne^- = 6,0210^{23} \times 1,610^{-19}\text{C} = 96.500\text{C}$).

Par conséquent pour réduire y moles de Ag^+ (dépôt de n moles de Ag) il faut fournir une quantité d'électricité Q :

$$Q = yF$$

Puis qu'on $Q = it$, alors la quantité de matière déposée ou dissoute aux électrodes est proportionnelle à l'intensité du courant i et à durée d'électrolyse t,

Relation entre m, i et t

$$Q = yF = \frac{m}{M} * F = it \Rightarrow$$

$$m = \frac{itM}{F}$$

Dans le cas général :



On a :

$$m = \frac{itM}{nF}$$

C'est la loi de Faraday.

N.B. Selon l'UPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry);

- La cathode est le lieu de la Réduction

- L'anode est le lieu d'oxydation

4. Relation entre la fem et la constante d'équilibre

La fem de la pile Daniell est égale à 1,1V. Calculer la constante d'équilibre de la réaction de cette pile.



A l'équilibre on a:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K = 0, \text{ d'où } -2F\Delta E = -2F\Delta E^\circ + RT \ln K = 0$$

Par conséquent la fem, ΔE , est égale à 0V et $E_c = E_a$.

$$+RT \ln K = -\Delta G^\circ = -2F\Delta E^\circ$$

$$R = 298^\circ\text{K}; R = 8,314\text{J}; F = 96.500\text{C et}$$

$$2,3 \frac{RT}{F} = 0,06$$

$$\text{D'où } RT \ln K = -\Delta G^\circ = -2F\Delta E^\circ$$

$$2,3 \frac{RT}{F} \ln K = 0,06 \log K = 2F\Delta E^\circ$$
$$\log K = \frac{2F\Delta E^\circ}{0,06} = \frac{2 \times 11}{0,06} = 36,67$$

$$K = 4,68.10^{36}$$

Remarque

Plus ΔE° est élevé plus la réaction est spontanée et la constante d'équilibre K est grande.

IV- Prédiction des Réactions d'Oxydoréduction

1. Constante d'équilibre

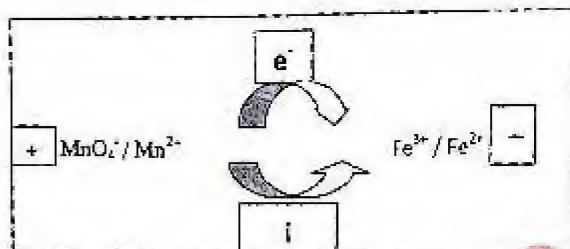
On se propose de calculer la constante d'équilibre de la réaction qui intervient lorsqu'on mélange l'oxydant MnO_4^- et le réducteur Fe^{2+} .

$$\text{Couple 1 : } \text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+} \quad E_1^\circ = 1,51\text{V}$$

$$\text{Couple 2 : } \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} \quad E_2^\circ = 0,77\text{V}$$

$$E_1^\circ > E_2^\circ$$

On peut donc considérer le couple 1 comme Cathode et le couple 2 comme anode.



Pôle (+) = Cathode Réduction $\text{MnO}_4^- + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ $\Delta G_c^0 = -5FE_1^0$

Pôle (-) = Anode Oxydation $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ $\Delta G_a^0 = +FE_2^0$

Réaction globale $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+}$

$$\Delta G_{\text{réaction}}^0 = \Delta G_c^0 + \Delta G_a^0 = -5F(E_1^0 - E_2^0) = -5F\Delta E^0$$

$$E_{\text{cathode}} = E_1^0 + \frac{RT}{5F} \ln \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right]$$

$$E_{\text{anode}} = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right];$$

à l'équilibre $\Delta E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 0$ d'où $E_{\text{cathode}} = E_{\text{anode}}$ et

$$E_1^0 + \frac{RT}{5F} \ln \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] = E_2^0 + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] \Leftrightarrow E_1^0 - E_2^0 - \frac{RT}{5F} \left(\ln \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] - \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right]^5 \right) = 0$$

$$E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{5F} \left(\ln \left[\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right] - \ln \left[\frac{[\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{Fe}^{2+}]} \right] \right) = 0 \Rightarrow E_1^0 - E_2^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{1}{K} = 0 \Leftrightarrow E_1^0 - E_2^0 = -\Delta E^0 = -\frac{RT}{5F} \ln \frac{1}{K}$$

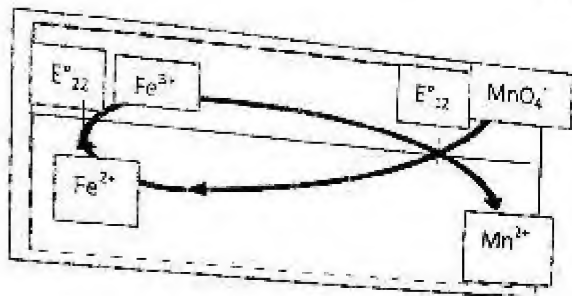
$$\text{d'où } 5\Delta E^0 = \frac{RT}{F} \ln K \Rightarrow 5\Delta E^0 = 0,06 \log K \Rightarrow \log K = \frac{5\Delta E^0}{0,06}$$

$$\log K = \frac{5\Delta E^0}{0,06} = 61,67$$

La constante d'équilibre est très élevée, la réaction est spontanée dans le sens de la réduction de MnO_4^- .

2- Prédiction qualitative, et règle γ

D'après les calculs précédents on remarque qu'on peut prévoir le sens des équilibres d'oxydo-réduction à partir des valeurs des potentiels standard.

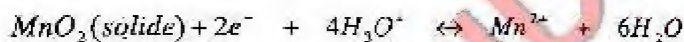


3- Variation du potentiel avec le pH

Le potentiel rédox qui mesure le pouvoir oxydant et réducteur d'un couple peut dépendre de l'acidité de la solution aqueuse dans les deux cas suivants:

- Si les ions H_3O^+ ou OH^- interviennent dans les demi réactions redox, dans l'équilibre de charge.
- Si on a une hydrolyse ou précipitation du cation du couple d'oxydoréduction ou précipitation.

Exemple



$$\begin{aligned} E &= E^0_{MnO_2 / Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \log \frac{[H^+]^4}{[Mn^{2+}]} \\ &= E^0_{MnO_2 / Mn^{2+}} + \frac{0,06}{2} \cdot 4 \cdot \log [H^+] + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[Mn^{2+}]} \\ &= E^0_{MnO_2 / Mn^{2+}} - 0,12 pH + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[Mn^{2+}]} \\ &= E^0_{apparent} - 0,12 pH + \frac{0,06}{2} \log \frac{1}{[Mn^{2+}]} \\ E^0_{apparent} &= E^0_{MnO_2 / Mn^{2+}} - 0,12 pH = \text{Potentiel apparent de } MnO_2(s) / Mn^{2+} \end{aligned}$$

Généralement le potentiel apparent est le potentiel qu'on peut déterminer expérimentalement.

On constate $E(MnO_2/Mn^{2+})$ varie avec le pH. Le coefficient directeur est égal à -0,12.

Il faut faire attention à ce que toute augmentation de pH entraîne une diminution de E, sans toutefois que ceci ne conduise à une précipitation de Mn^{2+} .

Cas particulier de l'effet de pH : Réaction d'Hydrolyse

Exemple

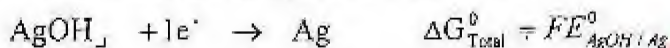
Si on ajoute OH^- à une solution de Ag^+ , on peut avoir une précipitation de $Ag(OH)$ selon :



$$K_s(\text{AgOH}_s) = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-]$$



la demi-réaction d'oxydoréduction devient



$$\Rightarrow \Delta G_{\text{total}}^0 = \Delta G_1^0 + \Delta G_2^0 \Rightarrow FE_{\text{AgOH}_s/\text{Ag}}^0 = -RT \ln K_s + FE_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$$

$$E_{\text{AgOH}_s/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \ln K_s = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 - 0,06 \log K_s$$

$$E_{\text{AgOH}_s/\text{Ag}}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 pK_s = E_{\text{apparent}}^0$$

On constate que le potentiel apparent dépend de la valeur de pK_s . Plus cette valeur est élevée (K_s faible) plus E_{apparent}^0 est élevé, et plus forte est la force du système oxydant.

%